



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR DE BORBULHAMENTO

Maxwell Gomes da Silva

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Coorientador: Dr. Anderson Alles de Jesus

Natal/RN
Março/2018

Maxwell Gomes da Silva

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL EM REATOR DE BORBULHAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre, sob a orientação do Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza e coorientação do Dr. Anderson Alles de Jesus.

Natal/RN
Março/2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Maxwell Gomes da.

Estudo experimental e modelagem matemática do processo de produção de biodiesel em reator de borbulhamento / Maxwell Gomes da Silva. - 2018.
85 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza.

Coorientador: Dr. Anderson Alles de Jesus.

1. Biodiesel - Dissertação. 2. Esterificação - Dissertação. 3. Reator de borbulhamento - Dissertação. 4. Modelo matemático - Dissertação. I. Souza, Domingos Fabiano de Santana. II. Jesus, Anderson Alles de. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.756.3

SILVA, Maxwell Gomes da – Estudo experimental e modelagem matemática do processo de produção de biodiesel em reator de borbulhamento. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Engenharia Química. Linha de pesquisa: Simulação, Otimização e Controle de Processos, Natal/RN, 2018, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Domingos Fabiano de Santana Souza

Coorientador: Dr. Anderson Alles de Jesus.

RESUMO: Reatores de borbulhamento são amplamente empregados em reações heterogêneas do tipo gás-líquido e gás-sólido-líquido em diferentes condições operacionais. Este tipo de reator vem sendo largamente utilizado na indústria química, bioquímica e petroquímica em diferentes tipos de processos como cloração, oxidação e remoção de CO₂. Uma aplicação mais recente dos reatores de borbulhamento é a produção de biodiesel. Neste processo, vapor superaquecido de álcool é borbulhado em um meio líquido contendo o substrato reacional. O álcool, após ser transferido para a fase líquida, reage com o material lipídico para formar ésteres monoalquílicos (biodiesel) a partir da reação de esterificação e transesterificação, de acordo com a quantidade de triglicerídeos e ácidos graxos livres presentes na matéria-prima. Neste trabalho, uma unidade experimental de um reator de borbulhamento foi desenvolvida para a realização de experimentos de esterificação de ácido oleico em meio ácido utilizando vapor superaquecido de etanol. O reator foi operado em regime de semi-batelada, onde os efeitos da vazão volumétrica de etanol, temperatura do meio reacional e utilização de um distribuidor gás foram avaliados com base na conversão do ácido oleico. Os resultados obtidos mostraram que todas as variáveis analisadas apresentam efeito significativo na performance do processo, onde conversões de 98% foram alcançadas para temperaturas reacionais de 130°C e vazão de 3,65 mL/min em aproximadamente 50 minutos de reação. A utilização do distribuidor de gás para geração das bolhas de vapor superaquecido de etanol fez com que a taxa média de conversão do processo fosse aumentada em até 38 % em relação aos experimentos realizados sem o distribuidor. Um modelo matemático fenomenológico foi desenvolvido e implementado em MATLAB® para descrever e analisar o processo. Os dados experimentais de conversão obtidos foram utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos e de transferência de massa, bem como na validação do modelo proposto. O ajuste do modelo aos dados experimentais apresentou um coeficiente de determinação R² de 0,987, além de exibir grande capacidade preditiva, sendo utilizado para simulação e análise do processo.

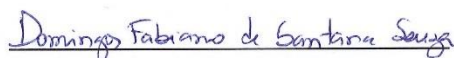
Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, reator de borbulhamento, modelo matemático.

Maxwell Gomes da Silva

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM
MATEMÁTICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
BIODIESEL EM REATOR DE BORBULHAMENTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química sob a orientação do Prof. Dr. Domingos Fabiano Santana Souza e sob coorientação do Dr. Anderson Alles de Jesus.

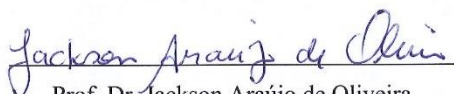
Aprovada em: 09/03/18



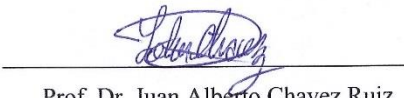
Prof. Dr. Domingos Fabiano Santana Souza
Orientador – UFRN



Dr. Anderson Alles de Jesus
Coorientador – UFRN



Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz
Membro Externo – CTGAS



Profª. Drª. Renata Martins Braga
Membro Externo – Escola Agrícola de Jundiá

ABSTRACT

Bubble reactors are widely used to carry out gas-liquid and gas-liquid-solid reactions at different operating conditions. This type of reactor is often used in chemical, biochemical and petrochemical industry for conducting processes like chlorination, oxidation and CO₂ removal. A more recent application of bubble reactors is biodiesel production. In this process, superheated alcohol vapor is bubbled through a liquid medium containing the reactional substrate. The alcohol, after being transferred to the liquid phase, reacts with the lipid feedstock to form mono alkyl esters (biodiesel) through esterification and transesterification, according to the amount of free fatty acids and triglycerides in the lipid feedstock. A bubble reactor experimental apparatus was developed and used to conduct oleic acid esterification experiments by using superheated ethanol vapor. The reactor was operated in the semi-batch mode, where the effects of ethanol volumetric flow rate, reaction temperature and usage of gas sparger were evaluated based on free fatty acid conversion. The results showed that all variables evaluated presented strong effect on bubble reactor performance, where 98% conversion was achieved at reaction temperature of 130°C and volumetric flowrate of 3.65 mL/min in approximately 50 minutes of reaction. The usage of the gas sparger to generate superheated ethanol bubbles increased the average conversion velocity in about 38% compared to the experiments performed without gas sparger. A phenomenological mathematical model was developed and implemented in MATLAB[®] to describe and analyze the process. The experimental data were used to estimate the kinetic and mass transfer parameters, as well as in model validation. The model fitted the experimental data with a coefficient of determination R² of 0,987, besides showing great predictive capability, which was used to simulate and analyze the process.

Keywords: Biodiesel, esterification, bubble reactor, mathematical model.

Pois ainda que o justo caia sete vezes, sete vezes tornará a se erguer ...

Provérbios 24:16a

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a *Deus*, que sempre esteve comigo em todos os momentos de dificuldades e por todas as bênçãos concedidas nos momentos de maior necessidade.
- A meus pais, por todo o esforço realizado para que eu pudesse estudar.
- A minha querida e amada esposa Elaine Kaline Abreu de Oliveira Silva, por toda a compreensão e perseverança durante os momentos difíceis.
- Ao Professor Domingos Fabiano de Santana Souza, pela proposta do projeto, orientação, paciência e por sempre acreditar que eu seria capaz de desenvolver esse trabalho.
- Ao Dr. Anderson Alles de Jesus, por todo o suporte técnico durante a montagem e manutenção dos equipamentos e por ter se mostrado como um grande amigo durante a realização do projeto.
- Ao Professor Jackson Araújo de Oliveira, pelas discussões e contribuições no desenvolvimento do trabalho.
- Aos bolsistas de iniciação científica Giovanny Silva de Oliveira, Jairo Rangel Campelo e Júlia Caroline Ribeiro de Carvalho por todo o empenho e ajuda na realização dos procedimentos experimentais.
- Aos alunos do LEAFT Lucas Rafael Pinto Nobre, Luiz Eduardo Pereira Santiago e Marcell Santana de Deus por todo o companheirismo e contribuição no desenvolvimento da etapa de modelagem do processo.
- Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química-PPGEQ/UFRN pela infraestrutura e apoio técnico.
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior- CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Objetivos	19
2.1 - Objetivo Geral.....	19
2.2 - Objetivos Específicos.....	19
3. Revisão Bibliográfica	21
3.1 - Biodiesel: Breve histórico	21
3.2 - Principais características e rotas reacionais de produção do biodiesel	22
3.3 - Matéria-prima	23
3.3.1 - Triglicerídeos: Óleos e gorduras	23
3.3.2 - Ácidos graxos livres	25
3.3.3 - Reação de transesterificação	26
3.3.4 - Reação de esterificação	27
3.4 - Utilização de reatores de borbulhamento para a produção de biodiesel	28
3.5 - Modelagem de reatores de borbulhamento para produção de Biodiesel	31
4. Metodologia	34
4.1 - Materiais	34
4.2 - Sistema reacional: reator de borbulhamento.....	35
4.3 - Procedimentos e condições	36
4.4 - Análise de conversão	38
4.5 - Análise de estabilidade oxidativa	39
4.6 - Modelagem matemática	39
4.6.1 - Reação química reversível.....	39
4.6.2 - Balanços macroscópicos	40
4.6.3 - Balanço microscópico	42
4.6.4 - Coeficiente de transferência de massa	44
4.6.5 - Taxa de evaporação da água.....	45
4.7 - Correlações para cálculo das propriedades físicas do modelo	46
4.8 - Coeficiente de atividade da fase líquida	47
4.9 - Solução numérica do modelo matemático	49
4.10 - Estimação de parâmetros do modelo matemático	50
5. Resultados e Discussões.....	54
5.1- Resultados experimentais.....	54
5.1.1 - Estabilidade oxidativa da matéria-prima	54
5.1.2 - Efeito da vazão volumétrica de álcool.....	57
5.1.3 - Efeito da temperatura reacional.....	60
5.1.4 - Efeito do distribuidor de gás	63

5.2- Resultados da modelagem	65
5.2.1 - Solução numérica e análise de rigidez do modelo	65
5.2.2 - Ajuste do modelo matemático	66
5.2.3 - Validação do modelo.....	69
6. Conclusões.....	74
7. Referências Bibliográficas	76

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama de condições de processos para diferentes tecnologias de reator de biodiesel.	17
Figura 3.1 - Reação de obtenção dos lipídios (triglicerídeos).	24
Figura 3.2 - Estruturas de óleos e gorduras: a) gordura saturada b) gordura monoinsaturada c) óleo poli-insaturado.	24
Figura 3.3 - Configurações geométricas do ácido octadec-9-enóico: a) geometria <i>cis</i> b) geometria <i>trans</i>	26
Figura 3.4 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.	27
Figura 3.5 - Reação de saponificação de ácido graxo.	27
Figura 3.6 - Reação de esterificação de ácidos graxos.	28
Figura 4.1 - Pedra difusora em aço inox sinterizado com diâmetro de poros de 2,0 micra.	35
Figura 4.2 - Esquema de aparato experimental utilizado nos estudos de esterificação.	36
Figura 4.3 - Esquema de reator de borbulhamento em semi-batelada para a produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos.	40
Figura 4.4 - Esquema da teoria dos dois filmes.	42
Figura 4.5 - Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento, solução e estimação de parâmetros do modelo de reator de borbulhamento.	52
Figura 5.1 - Aquecimento do ácido oleico na presença de luz e oxigênio.	54
Figura 5.2 - Aquecimento do ácido oleico em meio inerte e ausência de luz.	55
Figura 5.3 - Mecanismo geral da reação de auto-oxidação de ácidos graxos insaturados.	56
Figura 5.4 - Efeito da vazão volumétrica de álcool na conversão de ácido oleico para os experimentos realizados com o distribuidor de gás 1 (diâmetro de poros de 2,0 µm): (a) 110°C, (b) 130°C e (c) 150°C.	57
Figura 5.5 - Resultados da análise de reprodutibilidade dos experimentos de esterificação de ácido oleico em reator de borbulhamento para a temperatura reacional de 130°C, vazão de 2,50 mL/min e distribuidor de gás com diâmetro de poros de 2,0 µm.	59
Figura 5.6 - Efeito da temperatura reacional na conversão de ácido oleico para os experimentos realizados com o distribuidor de gás com diâmetro de poros de 2,0 µm.	60
Figura 5.7 - Comparativo das curvas de conversão do ácido oleico obtidas pela reação de esterificação utilizando-se vapor superaquecido de metanol e etanol.	61
Figura 5.8 - Efeito do distribuidor de gás na conversão de ácido oleico: (a) 110°C e 1,35 mL/min; (b) 130°C e 2,50 mL/min; (c) 150°C e 3,65 mL/min.	63
Figura 5.9 - Ajuste do modelo de reator de borbulhamento em diferentes velocidades superficiais de gás a: a) 110 °C, b) 130 °C e c) 150 °C.	67

Figura 5.10 - Comparativo entre conversões experimentais e calculadas pelo modelo do reator de borbulhamento.	68
Figura 5.11 - Comparativo entre conversões do ácido oleico obtidas experimentalmente e calculadas a partir da simulação do modelo do reator de borbulhamento desenvolvido para a temperatura de 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.	69
Figura 5.12 - Fração molar da fase líquida obtidas pela simulação do reator de borbulhamento na temperatura de 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.	70
Figura 5.13 - Comparativo entre a taxa de reação química e a taxa de transferência de massa por volume da fase líquida à 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Comparativo das propriedades do biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos.	23
Tabela 3.2 - Número de carbonos e insaturações dos principais ácidos graxos.	25
Tabela 3.3 - Porcentagem de ácidos graxos livres em diferentes oleaginosas e gorduras	25
Tabela 4.1 - Especificações técnicas do ácido oleico utilizado nos experimentos de esterificação.	34
Tabela 4.2 - Planejamento experimental e condições operacionais utilizadas nos estudos de esterificação (pedra difusora com diâmetro de poros de 2,0 micra).	37
Tabela 4.3 - Planejamento experimental e condições operacionais utilizadas nos estudos de esterificação com tubulação livre (diâmetro de 1/4" de polegada).	38
Tabela 4.4 - Constantes para o cálculo do volume molar de etanol na temperatura normal de ebulição.	47
Tabela 4.5 - Parâmetros da equação de Antoine em diferentes faixas de temperatura	47
Tabela 4.6 - Equações do modelo UNIFAC para cálculo do coeficiente de atividade	48
Tabela 4.7 – Componentes reacionais e fórmulas estruturais.	49
Tabela 4.8 - Parâmetros do método UNIFAC para os componentes do modelo.	49
Tabela 4.9 - Parâmetros de interação a_{mk} (K) do método UNIFAC para os componentes do modelo.	49
Tabela 4.10 - Principais características observadas em problemas rígidos descritos pela literatura	50
Tabela 4.11 - Principais solvers de equações diferenciais disponíveis em MATLAB®	50
Tabela 5.1 - Resultados obtidos durante os testes de estabilidade oxidativa do ácido oleico	55
Tabela 5.2 - Análise do erro experimental para o experimento realizado nas condições operacionais do ponto central (130°C e 2,50 mL/min) para o distribuidor de gás de 2,0 µm.	59
Tabela 5.3 - Especificações e condições dos reatores utilizados nos experimentos de esterificação de ácido oleico com metanol e etanol.	62
Tabela 5.4 - Velocidade média de conversão do processo obtida para os experimentos realizados com a tubulação livre e com o distribuidor de gás de 2,0 micra.	64
Tabela 5.5 - Comparativo das principais características apresentadas pelos diferentes solvers de equações diferenciais disponíveis em MATLAB durante a solução do modelo de reator de borbulhamento.	65
Tabela 5.6 - Condições experimentais dos experimentos de conversão utilizados na estimação de parâmetros.	66
Tabela 5.7 - Valores estimados dos parâmetros do modelo matemático.	68
Tabela 5.8 - Número de Reynolds e valores calculados do coeficiente de transferência de massa em diferentes condições.	69

NOMENCLATURA

Siglas

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

DMA – Desvio médio absoluto (%)

LEAFT – Laboratório de Energias Renováveis e Fenômenos de Transporte

Símbolos

a	Área interfacial da bolha	[m ²]
A	Álcool	[-]
a_c	Parâmetros da Equação (26)	[m/s]
a_p	Parâmetro da Equação (27)	[s ⁻¹]
B	Ácido graxo	[-]
b	Parâmetro da Equação (27)	[-]
C	Biodiesel	[-]
c	Parâmetro da Equação (27)	[-]
C_L	Concentração total da fase líquida	[mol/m ³]
D	Água	[-]
D_{AB}	Difusividade do soluto A no solvente B	[m ² /s ¹]
d_R	Diâmetro do reator	[m]
E_a	Energia de ativação	[J/mol]
F	Vazão molar	[mol/s]
F_{OBJ}	Função Objetivo	[-]
J	Fluxo volumétrico de transferência de massa	[mol/m ³ s]
k	Constante cinética	[m ³ /mol s]
M	Massa molecular	[g/mol]
m_A	Coefficiente de partição do componente A	[-]
N	Fluxo de transferência de massa	[mol/m ² s]
n	Número de mols	[mol]
P	Pressão	[Pa]
r	Taxa da reação química	[mol/m ³ s]
R	Constante dos gases ideais	[J/mol K]
T	Temperatura	[K]
t	Tempo	[s]
u_z	Velocidade na coordenada z	[m/s]
V	Volume reacional	[m ³]
X	Porcentagem de conversão de ácido graxo	[%]
z	Coordenada espacial	[m]

Letras Gregas

α	Fase	
γ	Coeficiente de atividade	[-]
δ	Espessura do filme	[m]
μ	Viscosidade dinâmica	[kg/m s]
ρ	Densidade	[kg/m ³]

Subscritos

<i>AG</i>	Ácido graxo	[-]
<i>0</i>	Condição inicial	[-]
<i>entrada</i>	Corrente de entrada	[-]
<i>g</i>	Fase gasosa	[-]
<i>global</i>	Fase global	[-]
<i>l</i>	Fase líquida	[-]
<i>saída</i>	Corrente de saída	[-]

Superscritos

*	Equilíbrio	[-]
<i>calc</i>	Calculado	[-]
<i>exp</i>	Experimental	[-]
<i>g</i>	Fase gasosa	[-]
<i>sat</i>	Saturação	[-]

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

O biodiesel tem se mostrado como uma das principais alternativas ao diesel de petróleo, uma vez que apresenta características semelhantes ao combustível tradicional. Tal semelhança é responsável pela sua utilização como aditivo ou substituto parcial do diesel em motores de combustão interna sem a necessidade de modificação desses motores. Alguns estudos têm constatado que o biodiesel possui índice de cetano relativamente maior do que o diesel de petróleo (Ali & Tay, 2013; Ferrari *et al.*, 2005; Fakhry & Maghraby, 2013), o que significa que o biodiesel sofre ignição com maior facilidade, reduzindo o tempo de atraso entre a injeção e combustão no interior dos motores. Além disso, o biodiesel apresenta como vantagens: baixa emissão de gases causadores do efeito estufa; possibilidade de produção a partir de diferentes fontes renováveis (como óleos vegetais e gordura animal), é biodegradável e possui baixo teor de enxofre.

As vantagens e semelhanças apresentadas pelo biodiesel em relação ao diesel convencional tem levado ao desenvolvimento de diversas pesquisas em busca de uma forma prática e econômica de produção deste biocombustível de modo a diminuir a dependência da utilização de combustíveis fósseis. Atualmente, algumas tecnologias são empregadas para a obtenção do biodiesel no mundo, sendo as duas principais rotas de obtenção a transesterificação de óleos vegetais e gorduras e a esterificação de ácidos graxos.

No caso particular da transesterificação de óleos vegetais e gorduras, que consiste na rota mais convencional de produção de biodiesel, são utilizados álcoois de cadeia curta e triglicerídeos, os quais são convertidos em ésteres de ácidos graxos, tendo como subproduto o glicerol. Geralmente, um catalisador básico é usado no processo para melhorar o desempenho da reação. Porém, a presença de água e ácidos graxos nos reagentes (óleos vegetais, gorduras, álcoois) pode levar a formação de subproduto indesejado através de reações paralelas de saponificação. Portanto, a aplicação desta rota de produção necessita, em geral, de equipamentos adicionais de separação para acondicionar inicialmente a matéria-prima, bem como purificar o biodiesel, removendo os subprodutos da reação. Como consequência, o uso de equipamentos de separação no processo eleva o consumo energético e o custo da produção do biodiesel (Krause, 2008).

Um outro processo de produção de biodiesel que tem sido bastante estudado nos últimos anos é a transesterificação em condições supercríticas do álcool. A transesterificação com álcool supercrítico não necessita de catalisador e não é influenciada pela presença de água e ácidos graxos livres. Além disso, a separação do biodiesel se dá de forma bastante simples, reduzindo o custo de separação. No entanto, são requeridas condições operacionais com temperatura e pressão elevadas, o que implica num custo de implementação mais alto devido à necessidade de equipamentos mais robustos (Parvizsedghy & Sadrameli, 2014; Silva & Oliveira, 2014).

Recentes estudos (Stacy *et al.*, 2014) tem mostrado que reatores do tipo *coluna de bolhas* são mais eficientes e versáteis para produção de biodiesel, principalmente na rota de esterificação de ácidos graxos, uma vez que a água produzida pode ser removida de forma contínua do processo, deslocando o equilíbrio da reação e aumentando assim a conversão em ésteres. Além disso, não é necessário o condicionamento da matéria prima, já que não há a necessidade de uso de catalisador básico e, portanto, não há ocorrência de reações paralelas de saponificação. Adicionalmente, o processo de produção de biodiesel com uso de reatores de borbulhamento tem a vantagem de que sua operação é feita em condições que favorecem diretamente a intensificação do sistema, conduzindo simultaneamente a reação de esterificação e a separação dos produtos na forma de uma destilação reativa. Deste modo, embora a tecnologia supercrítica para produção de biodiesel seja viável e reduza significativamente o custo de *downstream processing*, a tecnologia de processo utilizando reator de coluna de bolhas mostra-se compatível com um desempenho um pouco melhor por métricas econômicas e ambientais (Leonard *et al.*, 2015).

A Figura 1.1 mostra um diagrama com alguns dos principais tipos de reatores utilizados para produção de biodiesel a partir de matérias-primas com diferentes teores de ácido graxo livre. De acordo com o diagrama, observa-se que para teores de ácido graxo de aproximadamente 2%, a reação de saponificação torna-se considerável para a rota de transesterificação com catálise básica e uma etapa de pré tratamento se faz necessária. Para teores de ácido graxo livre na ordem de 10 a 100%, reatores de borbulhamento com catálise ácida são indicados como etapa inicial para converter a quantidade de ácido presente na matéria-prima antes do início da reação de transesterificação. Para tanto, a Figura 1.1 mostra que a faixa de temperatura de operação deste tipo de reator se encontra entre 110 e 150°C.

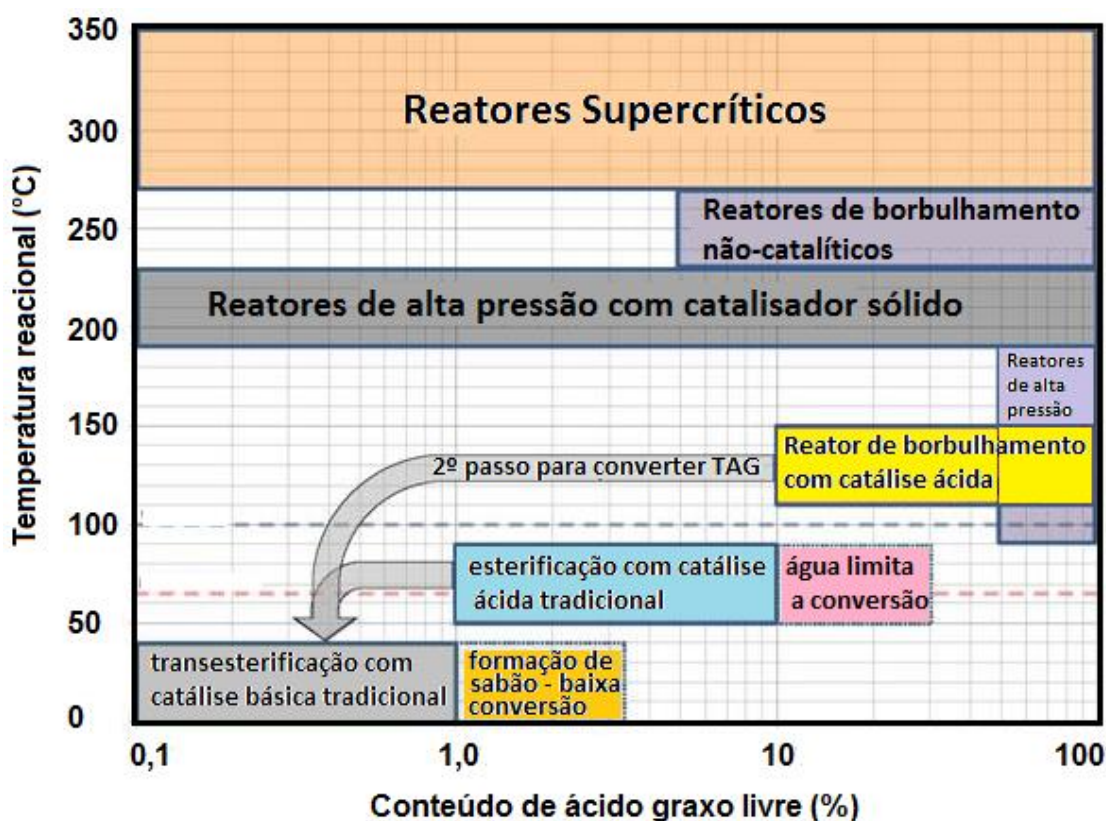


Figura 1.1 - Diagrama de condições de processos para diferentes tecnologias de reator de biodiesel.

Fonte: < https://cfpub.epa.gov/ncer_abstracts/index.cfm/fuseaction/display.highlight/abstract/8855/report/F. > (adaptado)

Diante do que foi apresentado, pode-se afirmar que a avaliação de novos processos que visa a minimização do custo produtivo do biodiesel é uma tendência atual. Portanto, estudos direcionados à produção de biodiesel em diferentes processos é de suma importância para melhorar a viabilidade econômica do biodiesel e aumentar a sua participação como fonte de energia renovável. A motivação principal do presente estudo é a produção de biodiesel a partir da esterificação catalítica do ácido oleico utilizando vapor de etanol superaquecido em um reator de borbulhamento. Tal fato torna-se também atraente, porque o etanol a ser utilizado na esterificação pode ser do tipo hidratado, sendo uma rota com possibilidade de aplicação do álcool produzido pela indústria sucroalcooleira, que constitui uma fonte da cadeia de energia renovável e sustentável com produção significativa no Brasil.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

2.1 - Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral a produção de biodiesel a partir da esterificação catalítica do ácido oleico utilizando vapor de etanol superaquecido a pressão ambiente em um reator de borbulhamento. Os dados experimentais de conversão de ácido oleico em função do tempo foram utilizados para ajustar os parâmetros do modelo matemático desenvolvido para avaliar o desempenho do processo.

2.2 - Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho consistem em:

- Desenvolver um reator de borbulhamento para operar em regime semi-batelada;
- Avaliar experimentalmente a produção de biodiesel no reator de borbulhamento sob diferentes condições de temperatura, vazão de vapor de álcool superaquecido;
- Desenvolver um modelo matemático do reator de borbulhamento para descrever a produção de biodiesel a partir do borbulhamento de vapor de álcool superaquecido;
- Estimar os parâmetros do modelo com base nos dados de conversão experimental obtidos a partir de esterificação do ácido oleico em diferentes condições operacionais;
- Validar o modelo matemático com base em dados experimentais;
- Realizar simulações com o modelo validado de modo a analisar os efeitos de transferência de massa e reação química do processo.

Capítulo 3

Revisão bibliográfica

3. Revisão Bibliográfica

O presente capítulo traz uma abordagem referente aos aspectos teóricos e técnicas de produção de biodiesel através de diferentes rotas reacionais e tecnologias empregadas, a fim de trazer uma melhor compreensão do tema.

3.1 - Biodiesel: Breve histórico

A história do biodiesel inicia-se com a utilização de óleos vegetais em motores de automóveis. O relato mais conhecido da utilização de óleos vegetais como combustível refere-se aos experimentos realizados por Rudolf Christian Karl Diesel (1858-1913), engenheiro mecânico alemão nascido em Paris, conhecido por desenvolver um modelo de motor onde a queima do combustível era realizada através da energia liberada pela alta compressão, diferente dos motores da época, cuja combustão era iniciada por circuitos elétricos. Esse modelo de motor recebeu o nome de motor diesel, em homenagem ao seu inventor (Knothe *et al*, 2004).

No ano de 1900, a companhia francesa Otto, na Exposição Mundial de Paris, demonstrou o funcionamento de um motor diesel utilizando óleo de amendoim. Os experimentos mostraram que o motor projetado para utilizar petróleo operou de forma satisfatória utilizando óleo vegetal sem que nenhuma modificação fosse necessária, além de apresentar o mesmo desempenho obtido pela utilização de combustível fóssil. Diesel afirmou que seus motores poderiam ser alimentados por outros tipos de óleos vegetais como o óleo de mamona e que a utilização desses óleos poderia beneficiar o desenvolvimento agrário de alguns países (Knothe *et al*, 2004).

A abundância e o baixo custo dos derivados de petróleo fizeram com que a utilização de óleos vegetais como combustível fosse descartada. Contudo, as crises internacionais da indústria de petróleo, o aumento do consumo de combustíveis fósseis e o surgimento da consciência autossustentável fizeram com que a busca por combustíveis renováveis se tornasse cada vez mais frequente. Nesse contexto, a produção de biodiesel através de diferentes rotas reacionais e tecnologias passou a ser bastante estudada.

3.2 - Principais características e rotas reacionais de produção do biodiesel

Os ésteres monoalquílicos derivados de ácidos graxos de cadeia longa são comumente conhecidos como biodiesel, uma vez que apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes ao diesel obtido do petróleo, além de apresentar índice de cetano relativamente mais alto que o diesel convencional. Esse índice é o responsável pela medida de eficiência de autoignição do diesel no interior dos motores de combustão interna, sendo que quanto maior o índice de cetano, menor o tempo de atraso entre a injeção e a combustão do combustível, conferindo ao motor um melhor desempenho (Sivaramakrishnan & Ravikumar, 2011).

Devido às semelhanças entre as propriedades químicas e físicas do biodiesel em relação ao diesel de petróleo, a mistura dos dois produtos passou a ser utilizada como combustível para veículos. No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural e Biocombustível-ANP, através de sua resolução Nº 7 de 17.2.2006, estabelece que o óleo diesel rodoviário comercializado no país deverá conter biodiesel (B100) em percentual determinado pela legislação vigente e será denominada mistura óleo diesel/biodiesel BX, onde "X" representa a porcentagem volumétrica de biodiesel adicionado ao óleo diesel convencional. De acordo com dados do governo do Brasil, a mistura diesel/biodiesel comercial B9 passará a ser comercializada a partir de março de 2018, com perspectiva futura de aumento da composição do biodiesel para 10% (B10) até março de 2019 (Governo do Brasil, 2017). Vale ressaltar que a mistura diesel/biodiesel pode ser utilizada sem que nenhuma modificação nos motores de combustão seja necessária, sendo capaz de reduzir o nível de emissão de particulados, monóxido de carbono e toxinas do ar em até 50%, devido à quantidade considerável de oxigênio presente na composição do biocombustível (Uriarte, 2010).

Uma outra vantagem do biodiesel em relação ao diesel convencional está na sua produção, a qual pode ser realizada a partir de fontes renováveis como plantas oleaginosas (soja, palma, girassol, amendoim, etc.) e gordura animal, além de apresentar baixa emissão de gases causadores do efeito estufa e possuir baixo teor de enxofre (Knothe *et al.*, 2004). A Tabela 3.1 traz um comparativo entre as propriedades do biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos.

Tabela 3.1 - Comparativo das propriedades do biodiesel no Brasil e nos Estados Unidos.

Propriedades	Biodiesel BR	Biodiesel EUA	Unidades
Viscosidade cinemática (40 °C)	3,0-6,0	1,9-6,0	mm ² /s
Densidade	850-900	878,09	kg/m ³
Ponto de fulgor	100	93	°C
Teor de éster	96,5	-	% massa
Estabilidade à oxidação a 110 °C	8	3	horas
Metanol/Etanol, máx.	0,2	0,2	% massa
Número de cetano	Anotar	47 a 65	-

Fonte: (Brasil, 2015) (adaptado).

3.3 - Matéria-prima

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversos tipos de matérias-primas como óleos vegetais, gordura animal e óleos residuais da fritura de alimentos. Dentre as fontes de matéria-prima mencionadas, os óleos vegetais se destacam como substrato de grande relevância para a produção de biocombustíveis. No Brasil, a maior parte do biodiesel produzido é proveniente do óleo de soja, responsável por 82% da produção nacional no ano de 2016 (anuário estatístico ANP 2017).

Com relação à composição química, os óleos vegetais são formados basicamente por *triglicerídeos* e *ácidos graxos livres*, cuja composição podem variar de acordo com as condições climáticas de cultivo da oleaginosa e o tipo do solo (Hammond *et. al.*, 2005 apud Fuentes, 2011). A quantidade desses dois compostos orgânicos na composição dos óleos vegetais constitui fator determinante na escolha da rota reacional adequada para a produção de biodiesel.

3.3.1 - Triglicerídeos: Óleos e gorduras

Como mencionado, os óleos e as gorduras são as principais fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel. Estes podem ser de origem vegetal ou animal, sendo pertencentes ao grupo orgânico dos *lipídios* — compostos formados a partir da reação de três moléculas de ácidos graxos com uma molécula de glicerol (Figura 3.1). Os lipídios apresentam três grupos ésteres em sua composição, por essa razão, são comumente chamados de *triglicerídeos*.

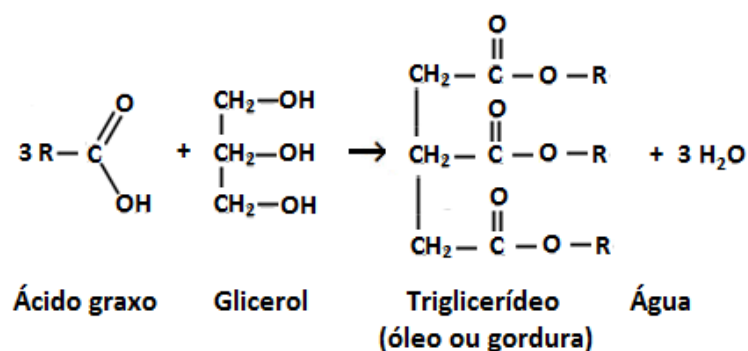


Figura 3.1 - Reação de obtenção dos lipídios (triglicerídeos).

Fonte: O autor (2018)

A diferença básica entre um óleo e uma gordura está nos radicais orgânicos provenientes dos ácidos graxos participantes da reação de formação dos triglicerídeos. As gorduras são triglicerídeos que possuem pelo menos dois radicais *saturados* em sua estrutura (Figura 3.2a-b), enquanto os óleos possuem pelo menos dois radicais *insaturados* (Figura 3.2c). Vale ressaltar que em condições normais de temperatura e pressão, os óleos são encontrados no estado líquido, enquanto as gorduras apresentam-se sob a forma sólida, sendo geralmente de origem animal como a banha suína, manteiga e sebo (Krause, 2008).

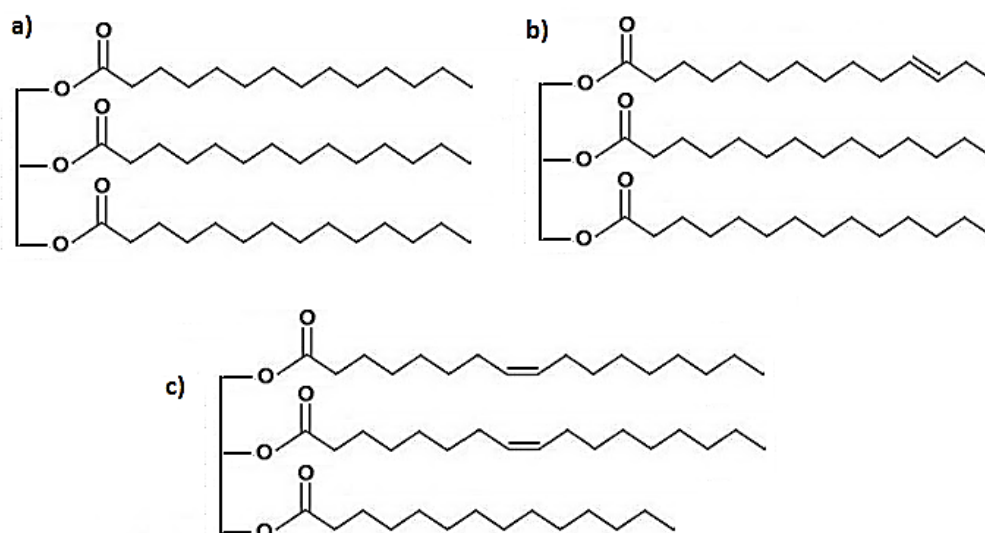


Figura 3.2 - Estruturas de óleos e gorduras: a) gordura saturada b) gordura monoinsaturada c) óleo poli-insaturado.

Fonte: O autor (2018)

3.3.2 - Ácidos graxos livres

Os ácidos graxos livres são ácidos monocarboxílicos encontrados na composição de óleos vegetais e gorduras animais na forma não esterificada (Canakci & Van Gerpen, 2001). De acordo com o número de carbonos presentes na molécula, os ácidos graxos podem ser classificados como de cadeia curta (4 a 6 átomos de carbono), cadeia média (8 a 12 átomos de carbono) e cadeia longa (mais de 12 átomos de carbono), sendo ainda subdivididos em saturados e insaturados conforme o número de duplas ligações. A Tabela 3.2 mostra a classificação dos principais ácidos graxos livres encontrados nos óleos vegetais e gorduras, enquanto a Tabela 3.3 apresenta a proporção destes ácidos em diferentes espécies de oleaginosas e gorduras.

Tabela 3.2 - Número de carbonos e insaturações dos principais ácidos graxos.

Ácido graxo	C: <i>i</i>	M (g/mol)
Saturados		
Ácido láurico	12:0	200,32
Ácido mirístico	14:0	228,37
Ácido palmítico	16:0	256,42
Ácido esteárico	18:0	284,48
Insaturados		
Ácido palmitoleico	16:1	254,41
Ácido oleico	18:1	282,46
Ácido linoleico	18:2	280,45
Ácido linolênico	18:3	278,43

C = número de carbonos *i* = número de insaturações

Fonte: O autor (2018)

Tabela 3.3 - Porcentagem de ácidos graxos livres em diferentes oleaginosas e gorduras

ácido graxo livre	(%)				
	soja	algodão	palma	banha de porco	sebo
Láurico	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Mirístico	0,10	0,70	1,00	1,40	2,80
Palmítico	10,20	20,10	42,80	23,60	23,30
Esteárico	3,70	2,60	4,50	14,20	19,40
Oleico	22,80	19,20	40,50	44,20	42,40
Linoleico	53,70	55,70	10,10	10,70	2,90
Linolênico	8,60	0,60	0,20	0,40	0,90

Fonte: Kincs (1985) (adaptado)

O ácido (9Z) octadecenóico, mais conhecido como ácido oleico, é o ácido graxo livre que aparece em maior abundância na maioria das oleaginosas e gorduras de acordo com a Tabela 3.3. Este composto é largamente utilizado como substrato em estudos de esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel (Alegria & Cuellar, 2015; Zhang *et. al*, 2014; Yin *et. al*, 2012; Lucena *et. al*, 2008).

A molécula de ácido oleico é composta por 18 átomos de carbono e apresenta uma única ligação dupla em sua cadeia (C18:1). Com respeito a sua estrutura, apresenta geometria espacial do tipo *cis* em relação ao plano imaginário da dupla ligação (Figura 3.3a), característica esta que lhe confere menor resistência às variações de temperatura e menor ponto de fusão em relação ao seu isômero *trans*, o ácido elaídico (Figura 3.3b) (Solomons & Fryhle, 2002).

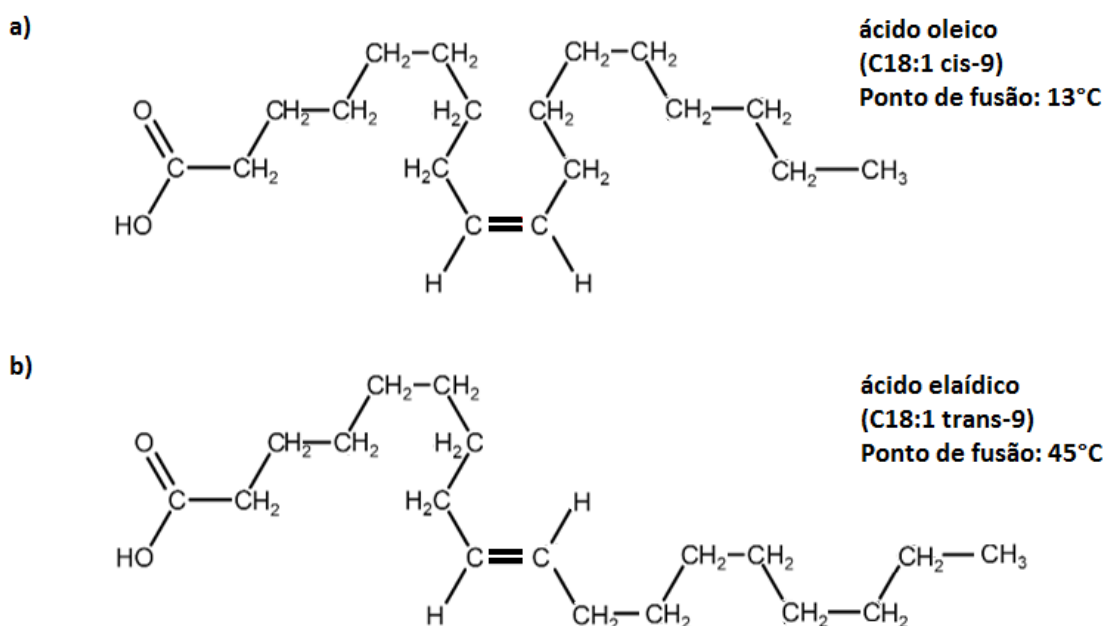


Figura 3.3 - Configurações geométricas do ácido octadec-9-enóico: a) geometria *cis* b) geometria *trans*.

Fonte: O autor (2017).

3.3.3 - Reação de transesterificação

A rota mais conhecida para a produção do biodiesel é a reação de transesterificação. Nessa reação, uma molécula de triglicerídeo (triéster) presente nos óleos vegetais ou gorduras são convertidos em biodiesel a partir da reação com três moléculas de álcoois de cadeia curta (geralmente metanol ou etanol) na presença de catalisadores básicos à pressão atmosférica

(Joelianingsih *et al.*, 2008). A reação ocorre em três etapas, onde uma molécula de éster alquílico é formada em cada uma delas, resultando em três moléculas de biodiesel e uma molécula de glicerol ao final da reação (Figura 3.4).

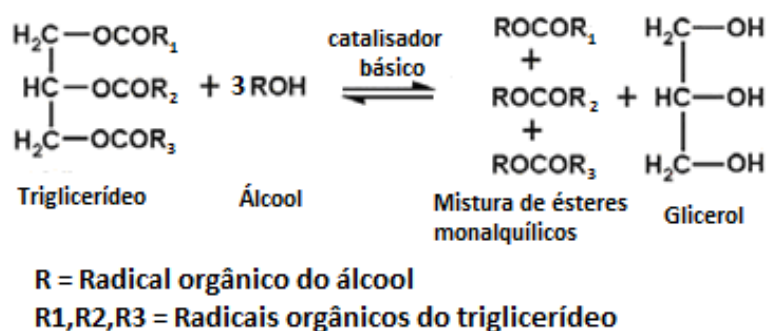


Figura 3.4 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.

Fonte: O autor (2018)

Nessa rota, a matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) deve possuir quantidades pequenas de ácidos graxos livres, uma vez que grandes quantidades desse composto podem levar a uma reação lateral indesejada chamada de hidrólise alcalina, mais conhecida como reação de saponificação (Krauser, 2008). Nessa reação, a base inorgânica utilizada como catalisador reage com o ácido em solução formando um sal de ácido graxo (sabão), reduzindo assim a qualidade do biodiesel obtido ao final do processo (Figura 3.5).

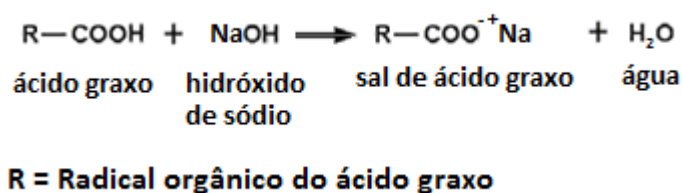


Figura 3.5 - Reação de saponificação de ácido graxo.

Fonte: O autor (2018)

3.3.4 - Reação de esterificação

Uma das formas de aumentar a eficiência de produção de biodiesel quando se utiliza matérias-primas com quantidades significativas de ácidos graxos livres é promover a conversão destes em biodiesel antes do início da reação de transesterificação (Mohammed, 2011). A conversão de ácidos graxos em biodiesel é geralmente feita a partir da reação com um álcool

em presença de um catalisador ácido. Essa etapa de conversão é conhecida como reação de esterificação (Stacy *et al.*, 2014), na qual éster e água são produzidos a partir da reação de um ácido graxo com um álcool (Figura 3.6).



Figura 3.6 - Reação de esterificação de ácidos graxos.

Fonte: O autor (2018)

A reação de esterificação é uma reação reversível e possui desenvolvimento muito lento, problema esse resolvido pela adição de catalisador ácido (geralmente ácido sulfúrico ou clorídrico) e excesso de ácido carboxílico ou álcool, fazendo com que a reação alcance o equilíbrio em um menor intervalo de tempo. Outra maneira de se aumentar o rendimento da reação é promover a remoção da água do meio reacional logo após sua formação, deslocando o equilíbrio da reação na direção de produção de éster (Solomons & Fryhle, 2002).

As duas rotas de produção de biodiesel descritas apresentam algumas desvantagens do ponto de vista econômico. No caso da rota de transesterificação com catálise básica, a etapa de separação e recuperação do catalisador, assim como o excesso de álcool nos produtos reacionais fazem com que o processo de produção de biodiesel possua um custo elevado, além de apresentar um alto consumo energético, aumentando assim o preço final do combustível (Knothe *et al.*, 2004).

3.4 - Utilização de reatores de borbulhamento para a produção de biodiesel

Segundo Mohammed (2011), novas tecnologias de produção de biodiesel têm sido avaliadas com o intuito de diminuir os problemas relacionados com fatores econômicos e energéticos, bem como alcançar maiores rendimentos. Exemplos dessas novas tecnologias são: colunas de destilação reativas, reatores supercríticos, reatores empacotados, reatores de micro-

ondas e reatores ultrassônicos. Além dos exemplos descritos anteriormente, uma das classes de reatores que vêm sendo foco de estudos recentes visando a produção de biodiesel é o reator de borbulhamento.

A principal vantagem apresentada pelo método de produção de biodiesel em reatores de borbulhamento quando catalisadores não são utilizados é que tanto os triglicerídeos como os ácidos graxos contidos nos óleos vegetais podem ser convertidos, diretamente, em ésteres alquílicos. Esse arcabouço de processo implica em um aumento no rendimento final da produção de biodiesel devido à remoção, por destilação, dos produtos de reação (Hagiwara *et al.*, 2015).

Yamazaki *et al.* (2007) avaliaram a produção de biodiesel ao borbulhar metanol superaquecido de forma contínua à um volume predefinido de óleo de girassol sem a utilização de nenhum catalisador. O efeito da temperatura de reação, taxa de alimentação de metanol, pressão de operação, taxa de agitação e volume inicial de óleo foram avaliados. Os experimentos mostraram que a taxa de produção de biodiesel aumentou com o aumento da taxa de alimentação de metanol e da temperatura de reação, porém diminuiu com o aumento da pressão de operação e taxa de agitação. A máxima produção de biodiesel foi observada a uma temperatura de 290 °C.

Joenialingsih *et al.* (2007) utilizaram um reator de coluna de borbulhamento para avaliar a reatividade do óleo de palma a partir da transesterificação não-catalítica a pressão atmosférica para a produção de biodiesel metílico a diferentes temperaturas de reação (250, 270, 290 °C) utilizando metanol. O reator foi inicialmente carregado com 200 g de óleo de palma, sendo condicionado na temperatura desejada de reação, enquanto o metanol foi bombeado continuamente a uma taxa constante de 4g/min em condição de superaquecimento. O estudo cinético da reação sem agitação mecânica foi realizado, onde a energia de ativação e o fator de frequência da constante cinética da reação foram obtidos. Observou-se que o rendimento de ésteres metílicos e a constante cinética aumentaram com a elevação da temperatura, contudo a quantidade de biodiesel nos produtos diminuiu, sendo a temperatura de 250°C a que produziu a maior quantidade de biocombustível (95,17% em base mássica) em um tempo de reação de 300 min.

Joenialingsih *et al.* (2012), em um trabalho mais recente, avaliaram a produtividade do biodiesel em um reator de coluna de borbulhamento através da transesterificação não-catalítica de triglicerídeos presentes no óleo de palma a diferentes temperaturas de reação (250, 270 e

290 °C) e taxas de alimentação de vapor de metanol superaquecido (1.0, 3.0 e 6.0 mL/min). Óleo e metanol foram adicionados continuamente ao reator de modo a manter o nível de líquido no reator constante. A taxa de vazão de álcool foi variada a temperatura constante de 290 °C, de modo a se obter a condição ótima de vazão (3 mL/min), na qual o efeito da temperatura foi avaliado. Observou-se que a taxa de produção de biodiesel cresceu com o aumento da temperatura e taxa de alimentação de metanol, porém a pureza do éster metílico contido no produto (biodiesel) diminuiu.

Stacy *et al.* (2014) estudaram a performance de um reator de coluna de borbulhamento para produção de ésteres alquílicos (biodiesel) a partir da esterificação de ácidos graxos com catálise ácida (ácido sulfúrico) a pressão ambiente. O efeito de diferentes álcoois (metanol e etanol) foram avaliados, bem como influência da porcentagem de hidratação e taxa de alimentação em um reator operando a uma temperatura de 120 °C, onde o ácido oleico foi utilizado para modelar os ácidos graxos no experimento. Metanol e etanol foram utilizados puros e com 10 e 20% de água em volume na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Os resultados mostraram que aproximadamente 98% de conversão ocorreu em praticamente todos os sistemas analisados, inclusive os que utilizaram álcool com 10% de água em volume. Os perfis de conversão do etanol puro e com 10% de água foram praticamente idênticos aos perfis de conversão obtidos pelo metanol com 10 e 20% de água em volume, respectivamente.

Joenialingsih *et al.* (2014) utilizaram um reator de coluna de borbulhamento para avaliar a reatividade de diferentes ácidos graxos do óleo de palma a partir da esterificação não-catalítica a pressão atmosférica e temperatura de reação de 260 °C. O reator foi inicialmente preenchido com 200 g de ácido e metanol superaquecido foi continuamente adicionado a uma taxa de 4g/min. Os ácidos mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico foram utilizados como substratos para conversão em ésteres metílicos (biodiesel) pela reação com vapor de metanol superaquecido a 250 °C. Observou-se que a reatividade dos ácidos saturados (ácidos mirístico, palmítico e esteárico) foi relativamente mais baixa do que os ácidos insaturados (ácidos oleico e linoleico) e que a reatividade dos ácidos saturados aumenta à medida que o comprimento da cadeia dos ácidos graxos aumenta. As conversões obtidas em um tempo de reação de 60 min para os ácidos mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico e ácido linoleico foram 29, 38, 43 e 47 % (base molar), respectivamente.

Wulandani *et al.* (2015), propuseram uma modificação em um reator de coluna de borbulhamento para a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleo e metanol superaquecido. O reator foi modificado com a adição de três pratos perfurados com

diferentes configurações, onde seis cenários foram analisados via simulação CFD e experimentalmente. O estudo mostrou que obstáculos com pratos contendo 52 furos (4mm de diâmetro) dispostos na base, meio e topo do reator aumentaram a área interfacial de contato da bolha de metanol superaquecido em contato com o óleo presente no reator, resultando em reações 7,7 vezes mais rápidas do que o reator sem obstáculos. A taxa de produção de biodiesel obtida foi de 0,026 g/min com uma quantidade produzida de 89,9 %.

Hagiwara *et al.* (2015) utilizaram um reator de coluna de borbulhamento para avaliar a reatividade de óleos não comestíveis encontrados no Japão a partir da esterificação não catalítica à pressão atmosférica para a produção de biodiesel. A análise econômica e energética do processo foi realizada com base nos dados obtidos da reação do óleo de pinhão manso com vapor superaquecido de metanol em uma planta piloto, mostrando que a produção de biodiesel em reatores de borbulhamento é mais vantajosa do que o método convencional com catálise alcalina. De acordo com os autores, o custo estimado por litro produzido de biodiesel foi reduzido em 36% em relação ao custo por litro produzido pelo método convencional.

3.5 - Modelagem de reatores de borbulhamento para produção de Biodiesel

Os reatores de borbulhamento são largamente utilizados em processos industriais devido à simplicidade, baixo custo operacional e por apresentarem grandes taxas de transferência de calor e massa frente a outros tipos de reatores (Leonard *et al.*, 2015). Processos que envolvem oxidação, hidrogenação e polimerização são alguns exemplos de reações que são conduzidas em reatores de borbulhamento, além dos processos de tratamento biológico de efluentes industriais e a produção de combustíveis a partir da conversão de reagentes gasosos (Leonard *et al.*, 2015).

A grande faixa de aplicação bem como as vantagens de operação, manutenção e custo operacional fizeram com que os reatores de borbulhamento se tornassem foco de estudos na busca por melhorias e intensificação do processo de produção de biodiesel. Contudo, a modelagem dos reatores de borbulhamento, principalmente nas reações de esterificação e transesterificação de ésteres metílicos e etílicos vem se mostrando como uma tarefa desafiadora. Neste contexto, convém destacar que os modelos propostos pela literatura (Joelianingsih *et al.*, 2007 e 2014) visam apenas descrever os fenômenos químicos (reacionais) existentes em

processo, ignorando os demais fenômenos de transferência de massa, transferência de calor e regime de escoamento.

Mohammed (2011) desenvolveu um modelo matemático para descrever a esterificação catalítica do ácido oleico utilizando vapor superaquecido de metanol com diferentes quantidades de água em um reator de borbulhamento operando em semi-batelada. O modelo foi desenvolvido com base na compartimentalização das fases líquida e gasosa, onde balanços de massa foram realizados em cada uma das fases, levando em consideração os efeitos da taxa de transferência de massa, descrita matematicamente pela teoria dos filmes de Whitman, a qual assume uma interface gás-líquido estacionária. O autor considerou a taxa de reação química como sendo reversível e de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes e produtos. Os efeitos de transferência de calor, regime de escoamento e dinâmica da fase vapor não foram levados em consideração no modelo desenvolvido. O conjunto de equações diferenciais ordinárias foi adimensionalizado para a realização do ajuste de parâmetros do reator. As constantes cinéticas das reações direta e reversa, o coeficiente volumétrico de transferência de massa e as constantes de Henry para o metanol e água foram estimadas indiretamente a partir do ajuste dos parâmetros do modelo adimensionalizado.

Com base no que foi mencionado neste subtópico, pode-se dizer que o conhecimento de propriedades físicas e a coerência na descrição dos fenômenos de transporte se faz necessário para o desenvolvimento de um modelo de reator de borbulhamento mais confiável. No entanto, parâmetros chave tais como o coeficiente de transferência de massa e o diâmetro da bolha de gás são, por muitas das vezes, rejeitados pela literatura.

Capítulo 4

Metodologia

4. Metodologia

Neste capítulo são apresentados os equipamentos, materiais, procedimentos e métodos analíticos utilizados no desenvolvimento da etapa experimental e de modelagem matemática do trabalho.

4.1 - Materiais

Ácido oleico foi utilizado como substrato em todos os experimentos de esterificação realizados neste trabalho. Ácido oleico (Tabela 4.1), álcool etílico anidro (99,5 % em volume), ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (98,41 % em massa) foram comprados na Sigma-Aldrich (Brasil) e utilizados sem que nenhuma purificação prévia fosse realizada. Solução alcóolica de fenolftaleína (1,0% em etanol 95%) foi utilizada como indicador ácido-base para a determinação do ponto final da titulação e cálculo da quantidade de ácido não reagido nas amostras coletadas do reator. Uma pedra difusora de aço inox sinterizado (Figura 4.1) com diâmetro de 9.6 mm, altura de 23 mm e diâmetro dos poros de 2,0 μm foi utilizada para geração das bolhas de vapor superaquecido de álcool. Gás nitrogênio (99,99%) foi utilizado nos testes de estabilidade oxidativa do ácido oleico e inertização do meio reacional.

Tabela 4.1 - Especificações técnicas do ácido oleico utilizado nos experimentos de esterificação

Especificações	Valores e faixas
Densidade / 25°C	0,889-0,895 g/mL
Índice de acidez	196-207
Índice de iodo	83-95
Máximo de impurezas	
Ácidos minerais	P.T
Gorduras neutras e óleos minerais	P.T
Ponto de congelamento	10°C

Fonte: Sigma-Aldrich Inc. (adaptado)

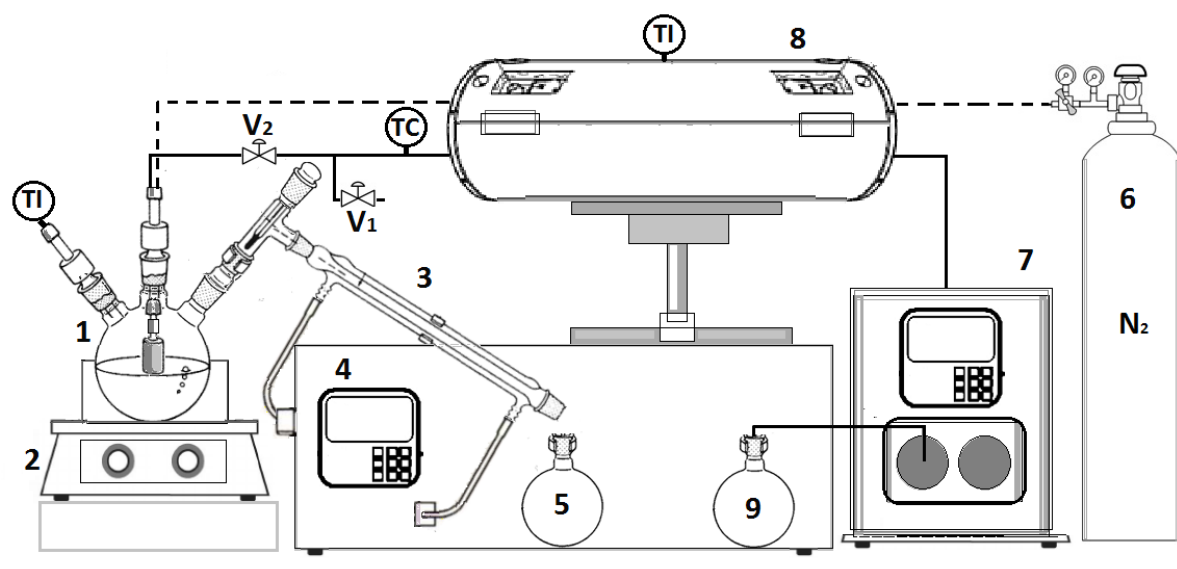


Figura 4.1- Pedra difusora em aço inox sinterizado com diâmetro de poros de 2,0 micra.

Fonte: O autor (2018)

4.2 - Sistema reacional: reator de borbulhamento

A Figura 4.2 mostra um esquema do aparato experimental utilizado nos estudos de esterificação. O sistema reacional é composto por um balão de três pescoços de fundo redondo com capacidade de 250 mL (1), uma manta aquecedora (2) e um sistema de resfriamento contendo um condensador (3), banho termostático (4) e balão de pescoço único (5) para promover a condensação, resfriamento e coleta dos vapores de saída do reator, respectivamente. O reator é equipado com um termômetro digital (TI) para monitoramento da temperatura do meio reacional e tubos confeccionados em aço inox (diâmetro de $\frac{1}{4}$ "") responsáveis pela entrada do vapor superaquecido de etanol (linha sólida) e gás nitrogênio (linha tracejada) proveniente do cilindro de armazenagem (6). Além disso, uma bomba (7) e um forno tubular (8) equipado com um controlador de temperatura (TC) foram utilizados para bombeamento e vaporização do etanol líquido do balão de armazenamento (9).



- | | |
|---|---|
| 1 Reator de borbulhamento | 8 Forno tubular |
| 2 Manta de aquecimento | 9 Balão de armazenamento de álcool líquido |
| 3 Condensador | V₁ Válvula 1 |
| 4 Banho termostático | V₂ Válvula 2 |
| 5 Balão de armazenamento de condensado | TI Indicador de temperatura |
| 6 Cilindro de nitrogênio | TC Controlador de temperatura |
| 7 Bomba | |

Figura 4.2 - Esquema de aparato experimental utilizado nos estudos de esterificação.

Fonte: O autor (2018)

4.3 - Procedimentos e condições

O reator foi inicialmente alimentado com 150 g de ácido oleico e aquecido até atingir a temperatura reacional de interesse, a qual foi controlada pela manta aquecedora. Etanol líquido foi continuamente bombeado do recipiente de armazenagem de álcool (9) em diferentes vazões volumétricas para o interior de um forno tubular para completa vaporização e superaquecimento. A válvula V_2 (Figura 4.2) foi mantida inicialmente fechada para evitar que qualquer quantidade de etanol líquido fosse alimentado ao reator, enquanto a válvula V_1 foi mantida aberta até garantir que todo o etanol líquido se tornasse vapor superaquecido.

Após a completa vaporização do etanol, a válvula V_2 foi aberta para iniciar a reação e só então a válvula V_1 foi fechada. Para todos os experimentos realizados, a temperatura do vapor superaquecido de etanol foi controlada e mantida como sendo igual à temperatura do meio reacional. O catalisador homogêneo foi preparado misturando-se ácido sulfúrico na

proporção de 0,1% da massa de ácido oleico em 2 mL de etanol anidro e foi adicionado ao meio reacional durante os primeiros 5 minutos da reação como descrito por Stacy *et. al.* (2014).

Durante sua alimentação no reator, as bolhas de vapor superaquecido de etanol geradas pela pedra difusora entram em contato com o ácido oleico no reator. Uma certa quantidade de etanol é transferida para a fase líquida e reage com o ácido oleico formando oleato de etila e água como subproduto. Para temperaturas reacionais superiores a 100 °C, toda a água formada durante a reação é evaporada, condensada e coletada no recipiente de armazenamento de condensado (5) juntamente com todo o etanol não reagido. Amostras da fase líquida foram coletadas em intervalos predefinidos de tempo (10-20 min) de modo a serem analisadas para a determinação da quantidade de ácido oleico não reagido.

A Tabela 4.2 mostra o planejamento experimental e as condições de temperatura e vazão volumétrica de etanol líquido utilizadas nos estudos de esterificação com a pedra difusora com diâmetro de poro de 2,0 µm. Os experimentos foram realizados com 3 níveis de temperatura do meio reacional e 3 níveis de vazão volumétrica de etanol com triplicata no ponto central para avaliação da reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 4.2 - Planejamento experimental e condições operacionais utilizadas nos estudos de esterificação (pedra difusora com diâmetro de poros de 2,0 micra).

Temperatura do meio reacional (°C)	Vazão volumétrica de etanol líquido (mL/min)		
	1,35	2,50	3,65
110	1,35 mL/min 110 °C	2,50 mL/min 110 °C	3,65 mL/min 110 °C
130	1,35 mL/min 130 °C	2,50 mL/min * 130 °C	3,65 mL/min 130 °C
150	1,35 mL/min 150 °C	2,50 mL/min 150 °C	3,65 mL/min 150 °C

* Triplicata no ponto central

Para avaliar o efeito do distribuidor de gás na performance do reator, novos experimentos foram realizados com a tubulação de alimentação livre (diâmetro de ¼” de polegada). A Tabela 4.3 apresenta as condições operacionais avaliadas.

Tabela 4.3 - Planejamento experimental e condições operacionais utilizadas nos estudos de esterificação com tubulação livre (diâmetro de 1/4" de polegada).

Distribuidor de gás	Temperatura reacional (°C)	Vazão volumétrica de etanol líquido (mL/min)
TUBULAÇÃO LIVRE	110	1,35
¼ de polegada	130	2,50
(6,35 mm)	150	3,65

4.4 - Análise de conversão

A conversão de ácido oleico em oleato de etila foi determinada pelo método analítico de titulação ácido-base, onde se utilizou uma solução aquosa 0.5 M de hidróxido de sódio, a qual foi testada contra padrões de ácido (ácido oleico e sulfúrico) antes de sua utilização. Cada amostra coletada do reator foi misturada com 2 mL de álcool etílico e foram adicionadas gotas de fenolftaleína para indicação do ponto final da titulação. O procedimento analítico descrito é similar ao método AOCS Ca 5a-40 utilizado na determinação da porcentagem de ácidos graxos livres presentes em amostras (AOCS, 2009). A conversão do ácido oleico em cada amostra coletada do reator foi calculada com base no número de mols não reagido segundo a seguinte expressão:

$$X_{AG}(\%) = \left[1 - \frac{[NaOH]}{[AG]_0} \left(\frac{V_{NaOH}}{V_{amostra}} \right) \right] \times 100\% \quad (1)$$

Onde $[AG]_0$ é a concentração molar inicial de ácido graxo alimentado ao reator antes do início da reação, $[NaOH]$ é a concentração molar da solução de hidróxido de sódio utilizado na titulação, V_{NaOH} é o volume de solução de hidróxido de sódio necessário para atingir o ponto final da titulação, $V_{amostra}$ é o volume da amostra coletada do reator para análise e X_{AG} é a porcentagem de conversão do ácido graxo.

4.5 - Análise de estabilidade oxidativa

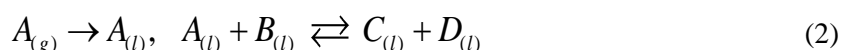
A estabilidade oxidativa do ácido oleico quanto à temperatura (oxidação térmica) e luz (foto-oxidação) foi avaliada antes do início dos experimentos de esterificação. Uma quantidade fixa de ácido oleico foi adicionada ao reator e aquecida sob condições normais (presença de oxigênio e luz) e sob atmosfera inerte (com e sem a presença de luz), na qual gás nitrogênio foi utilizado para inertização do meio. A mudança de coloração e ocorrência de vaporização do ácido oleico em temperaturas abaixo de seu ponto normal de ebulição (360°C) foram observadas e tomadas como indicativo de degradação da matéria-prima.

4.6 - Modelagem matemática

O modelo do reator de borbulhamento foi desenvolvido com base em balanços materiais de modo a avaliar o termo de acúmulo de cada um dos componentes presentes nas fases líquida e gasosa. O efeito de transferência de massa seguido por reação química é avaliado com base em considerações teóricas.

4.6.1 - Reação química reversível

Para o caso particular da esterificação de ácidos graxos livres, a reação química é considerada como sendo uma reação elementar, reversível e de primeira ordem em relação aos reagentes e produtos, sendo representada pela equação abaixo:



Na Equação (2), o álcool presente na fase gasosa é transferido para a fase líquida para reagir com o ácido graxo (B) presente na fase líquida e formar biodiesel (C) e água (D). A taxa da reação química pode ser calculada a partir da regra das potências

$$r = k_1[A][B] - k_2[C][D] \quad (3)$$

Onde k_1 e k_2 são as constantes cinéticas direta e reversa, respectivamente. A relação entre as constantes cinéticas com a temperatura é descrita pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_r}\right) \quad (4)$$

Onde k_0 é o fator de frequência, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases ideais e T_r é a temperatura da reação.

4.6.2 - Balanços macroscópicos

O balanço material geral para as fases líquida e gasosa pode ser expressado pela seguinte equação:

$$\left(\frac{dn_i^\alpha}{dt}\right) = F_{i,entrada}^\alpha - F_{i,saida}^\alpha \pm J_i V \pm r_i V \quad (5)$$

Onde n representa o número de mols, F é a vazão molar, V é o volume da fase líquida, J é a taxa de transferência de massa por volume da fase líquida e o subscrito i e sobrescrito α indicam o componente e a fase, respectivamente. A taxa de variação dos componentes no reator é calculada levando-se em consideração o número de mols que entram e saem do reator por meio das correntes materiais, mecanismos de transporte de massa e quantidade gerada ou consumida pela reação química. A Figura 4.3 mostra o esquema do reator de borbulhamento utilizado para o desenvolvimento dos balanços materiais de acordo com a Equação (5).

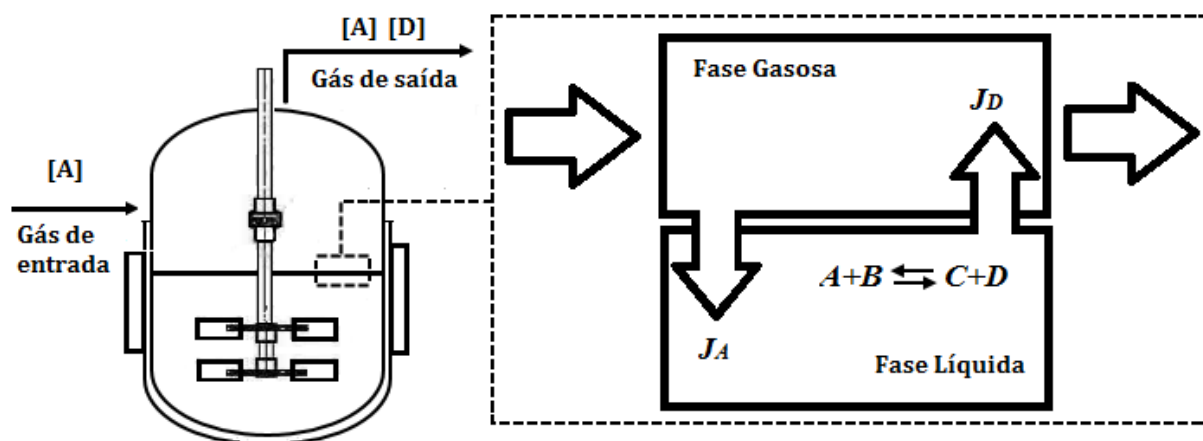


Figura 4.3 - Esquema de reator de borbulhamento em semi-batelada para a produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos.

Fonte: O autor (2018)

Uma vez que a dinâmica da fase gasosa é muito mais rápida do que a dinâmica da fase líquida, assume-se que o acúmulo de gás no interior do reator é desprezível. Assumindo-se que

nenhuma reação ocorre na fase gasosa e aplicando-se a Equação (5), duas equações algébricas são obtidas para o cálculo das vazões molares de etanol não reagido e água na saída do reator:

$$F_{A,saída}^g = F_{A,entrada}^g - J_A V \quad (6)$$

$$F_{D,saída}^g = J_D V \quad (7)$$

Onde J_A é a taxa volumétrica de transferência de massa de álcool da fase gasosa para a fase líquida e J_D é a taxa volumétrica de transferência de massa da água da fase líquida para a fase gasosa, a qual é proveniente da taxa de evaporação. Os balanços materiais do biodiesel e ácido graxo na fase gasosa não são considerados visto que os dois componentes podem ser considerados como substâncias não voláteis para a faixa de temperatura na qual o modelo se aplica, resultando em um acúmulo desprezível na fase gasosa.

Os acúmulos dos componentes na fase líquida dependem da taxa de entrada e saída através de correntes materiais e transporte de massa bem como das quantidades molares formadas ou consumidas pela reação química. Para uma fase líquida sem correntes de entrada e saída, aplicação da Equação (5) resulta em um conjunto de quatro equações diferenciais ordinárias de primeira ordem que descrevem a taxa de variação da concentração com o tempo para cada um dos componentes do meio reacional:

$$\frac{d[A]_{l,global}}{dt} = J_A - r_A - [A]_{l,global} \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (8)$$

$$\frac{d[B]_{l,global}}{dt} = -r_B - [B]_{l,global} \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (9)$$

$$\frac{d[C]_{l,global}}{dt} = r_C - [C]_{l,global} \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (10)$$

$$\frac{d[D]_{l,global}}{dt} = -J_D + r_D - [D]_{l,global} \left(\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (11)$$

A taxa de variação do volume nas equações da fase líquida é encontrada a partir de um balanço de massa global no reator:

$$\left(\frac{dV}{dt} \right) = \frac{M_A (F_{A,entrada}^g - F_{A,saída}^g) - M_D - F_{D,saída}^g}{\rho} \quad (12)$$

Onde ρ é a densidade da fase líquida e M_A e M_D são as massas moleculares do etanol e água, respectivamente. A Equação (12) é encontrada considerando-se que a densidade do meio líquido é constante. Esta consideração se baseia no fato de que a fase líquida é composta em sua maioria por ácido graxo e seu éster de ácido graxo (biodiesel), cujas densidades são aproximadamente iguais. As equações diferenciais da fase líquida são resolvidas a partir de condições iniciais para cada uma das cinco variáveis independentes:

$$\begin{aligned} t = 0, \quad [A]_{l,global} = 0 \quad [B]_{l,global} = [B]_0 \\ [C]_{l,global} = 0 \quad [D]_{l,global} = 0 \quad V = V_0 \end{aligned} \quad (13)$$

4.6.3 - Balanço microscópico

A taxa de transferência de massa do componente A da fase gasosa para a fase líquida é determinada pela aplicação da teoria dos dois filmes (Nernst, 1904). As principais considerações do modelo microscópico são:

- i. Difusão molecular estacionária;
- ii. Equilíbrio instantâneo na interface gás-líquido;
- iii. Filmes estagnados;
- iv. Não ocorrência de reação química nos filmes.

A Figura 4.4 traz um diagrama representando a teoria dos dois filmes.

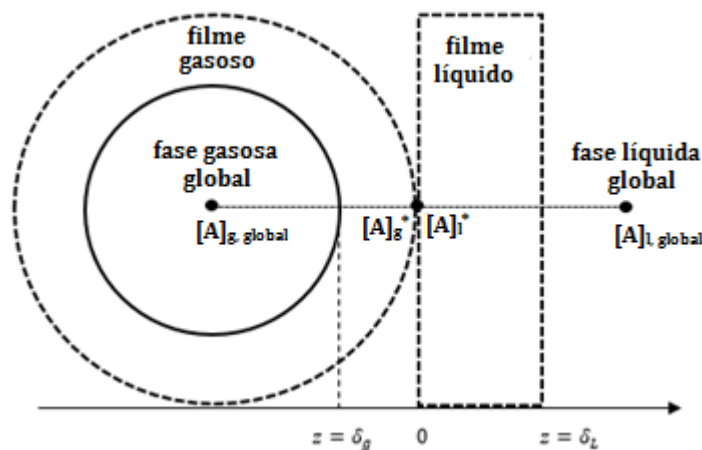


Figura 4.4 – Esquema da teoria dos dois filmes.

Fonte: O autor (2018)

Como a fase gasosa é composta apenas pelo vapor superaquecido de álcool (A), a resistência à transferência de massa na fase gasosa pode ser considerada desprezível, ficando a

cargo do filme líquido oferecer toda a resistência ao transporte de massa da fase gasosa. Um balanço microscópico do componente A no filme líquido resulta na equação da continuidade

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} + u_z \frac{\partial[A]}{\partial z} = r_A + D_{AB} \frac{\partial^2[A]}{\partial z^2} \quad (14)$$

Aplicando-se as considerações descritas anteriormente, a Equação (14) é reduzida a

$$\frac{\partial^2[A]}{\partial z^2} = 0 \quad (15)$$

Com as duas condições de contorno

$$\begin{aligned} z = 0, \quad [A] &= [A]_l^* \\ z = \delta_L, \quad [A] &= [A]_{l,global} \end{aligned} \quad (16)$$

A primeira condição de contorno na Equação (16) representa a condição de equilíbrio alcançada na interface gás-líquido, enquanto a segunda condição afirma que a concentração do componente A no final do filme líquido de espessura δ_L é igual à concentração na fase líquida global. A resolução da Equação (15) fornece a seguinte expressão para o perfil de concentração do componente A no filme líquido:

$$[A] = \frac{([A]_{l,global} - [A]_l^*)}{\delta_L} z + [A]_l^* \quad (17)$$

O fluxo de transferência de massa que cruza a interface e chega à fase líquida global é encontrado pela lei de Fick da difusão:

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{d[A]}{dz} \right)_{z=\delta_L} \quad (18)$$

onde D_{AB} é a difusividade do componente A em B. combinando-se as equações (17) e (18), o fluxo de transferência de massa pode ser calculado pela seguinte expressão:

$$N_A = (D_{AB} / \delta_L) ([A]_l^* - [A]_{l,global}) \quad (19)$$

Na teoria do filme, a razão entre a difusividade e a espessura do filme é definida como o coeficiente de transferência de massa (k_L):

$$k_L = (D_{AB} / \delta_L) \quad (20)$$

As concentrações do gás e do líquido na interface são relacionadas pela relação termodinâmica de equilíbrio

$$[A]_g^* = m_A [A]_l^* \quad (21)$$

Onde m_A é o coeficiente de partição do componente A que representa a distribuição do soluto A entre as fases líquida e gasosa no reator. Para processos nos quais a pressão é baixa ou moderada, comportamento ideal pode ser assumido e o coeficiente de partição é então calculado por

$$m_A = \frac{\gamma_A P_A^{Sat}}{RT C_L} \quad (22)$$

Na qual γ_A é o coeficiente de atividade do componente A na fase líquida, P_A^{Sat} é a pressão de saturação de A na temperatura da reação e C_L é a concentração molar total da fase líquida. O fluxo volumétrico de transferência de massa do componente A é calculado pela seguinte expressão:

$$J_A = k_L a \left(\frac{[A]_{g,global}}{m_A} - [A]_{l,global} \right) \quad (23)$$

Onde a é a área interfacial média das bolhas de gás em contato com a fase líquida e $k_L a$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase líquida. A Equação (23) é obtida a partir da combinação das Equações (18)-(22) com a concentração interfacial do gás sendo substituída pela concentração da fase global. Esta consideração é feita porque a concentração do componente A na fase global é igual a concentração na interface quando não existe resistência na fase gasosa.

4.6.4 - Coeficiente de transferência de massa

O coeficiente volumétrico de transferência de massa é um importante parâmetro hidrodinâmico em reatores de borbulhamento, o qual é responsável pela performance do equipamento (Deckwer *et. al.*, 1993; Kantarci *et. al.*, 2005; Blanco *et. al.*, 2013; Behkish *et. al.*, 2002). O coeficiente de transferência de massa é fortemente influenciado pela densidade, viscosidade, bem como a velocidade das fases e geometria do reator. Análise dimensional é frequentemente utilizada para prever os efeitos do coeficiente de transferência de massa nos

reatores do tipo gás-líquido, onde a grande parte das correlações encontradas na literatura são expressas em termo dos números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schimdt (Behkish *et. al.*, 2002; Hikita *et. al.*, 1981):

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (24)$$

Onde Sh , Re e Sc são os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schimdt, respectivamente. A definição dos números adimensionais em termos das variáveis do processo é mostrada na Equação (25):

$$\frac{k_L d_R}{D_{AB}} = f\left(\frac{\rho u_g d_R}{\mu}, \frac{\mu}{\rho D_{AB}}\right) \quad (25)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica da fase líquida, u_g é a velocidade superficial do gás e d_R é o diâmetro do reator. O coeficiente de transferência de massa é frequentemente correlacionado em termos dos números adimensionais a partir da seguinte relação matemática (Li *et. al.*, 2014; Kashid *et. al.*, 2011; Akita *et. al.*, 1973; Calderbank *et. al.*, 1961):

$$Sh = a_c (Re)^b (Sc)^c \quad (26)$$

Onde os coeficientes a_c , b e c são parâmetros de ajuste da Equação (26), a qual pode ser multiplicada pela área interfacial média das bolhas a para se obter uma expressão similar para a estimação do coeficiente volumétrico de transferência de massa:

$$k_L a = a_p \left(\frac{\rho u_g d_R}{\mu}\right)^b \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}}\right)^c \left(\frac{D_{AB}}{d_R}\right) \quad (27)$$

Onde $a_p = a \cdot a_c$. O coeficiente volumétrico de transferência de massa pode ser estimado a partir da Equação (27) utilizando-se dados experimentais obtidos em diferentes condições de temperatura e velocidade superficial da fase gasosa.

4.6.5 - Taxa de evaporação da água

A taxa de evaporação da água é calculada assumindo-se que, para temperaturas iguais ou superiores à 100 °C, toda a água formada pela reação química é instantaneamente evaporada e transferida do meio líquido para o meio gasoso. Por outro lado, para temperaturas inferiores à 100 °C, toda a água formada pela reação química permanece no meio reacional. Desse modo,

o fluxo volumétrico de transferência de água, para fins de modelo, pode ser expresso pela seguinte função condicional:

$$J_D = \begin{cases} 0, & T_r < 100^\circ\text{C} \\ r_D, & T_r \geq 100^\circ\text{C} \end{cases} \quad (28)$$

A primeira condição na Equação (28) descreve o caso em que não ocorre evaporação da água e toda a água formada durante a reação química permanece na fase líquida e participa na reação reversa. Por outro lado, a segunda condição descreve a hipótese da evaporação instantânea da água, resultando em uma concentração de água na fase líquida igual a zero, bem como a taxa da reação reversa.

4.7 - Correlações para cálculo das propriedades físicas do modelo

As propriedades físicas do modelo foram calculadas com base em correlações encontradas na literatura para o etanol, ácido oleico e água. A densidade e a viscosidade dinâmica do ácido oleico como função da temperatura (T) foram calculadas a partir das correlações de Nouredini *et. al.* (1992) e Prates *et. al.* (2010), respectivamente:

$$\rho = 0.909 - 6.98 \times 10^{-4} T \quad (29)$$

$$\mu = 0.01 \exp\left(\frac{1131}{150.1 + T} - 3.132\right) \quad (30)$$

A difusividade do etanol no meio líquido foi estimada pela correlação de Wilke & Chang (1995):

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(M_B \cdot \phi)^{0.5} T}{0.6 \mu \cdot V_A} \quad (31)$$

onde ϕ é o fator de associação do solvente (igual a 1,0 para o ácido oleico), M_B é a massa molar do solvente B (ácido oleico) e V_A é o volume molar do soluto A (vapor superaquecido de etanol) no ponto normal de ebulição, calculado pela seguinte expressão:

$$V_A = n_{carb} V_{carb} + n_{hid} V_{hid} + n_{oxig} V_{oxig} \quad (32)$$

Onde n_{carb} , n_{hid} e n_{oxig} são os números de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio na molécula de etanol, respectivamente. Os volumes molares dos átomos da molécula de etanol (V_i) para o cálculo da difusividade são mostrados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Constantes para o cálculo do volume molar de etanol na temperatura normal de ebulição

Átomo, i	Número de átomos i , n_i (-)	Volume molar do átomo i , V_i (cm ³ /mol)
C - Carbono	2	14,8
H - Hidrogênio	6	3,70
O - Oxigênio	1	7,40

Fonte: Cremasco (2002).

A pressão de vaporização do etanol na temperatura T foi calculada pela equação de Antoine:

$$\log_{10} P_A^{Sat} (bar) = c_1 - \frac{c_2}{T(K) + c_3} \quad (33)$$

onde as constantes c_1 , c_2 e c_3 foram estimadas a partir de dados experimentais publicados por Kretschmer & Wiebe (1949), Ambrose & Sprake (1970) e Ambrose *et. al* (1975), cujos valores e faixas de temperatura são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Parâmetros da equação de Antoine em diferentes faixas de temperatura

Temperatura, T (K)	c_1	c_2	c_3	Referência
273,15 - 351,70	5,3723	1670,41	-40,19	Kretschmer & Wiebe (1949)
292,77 - 366,63	5,2468	1598,67	-46,42	Ambrose & Sprake (1970)
364,8 - 513,91	4,9253	1432,53	-61,82	Ambrose <i>et. al</i> (1975)

Fonte: NIST (adaptado).

4.8 - Coeficiente de atividade da fase líquida

O coeficiente de atividade do etanol na fase líquida foi calculado a partir do método UNIFAC (Tabela 4.6), o qual consiste em um modelo semi empírico para estimação dos

coeficientes de atividade para sistemas não eletrolíticos em misturas líquidas não ideais via contribuição de grupos (Fredenslund *et. al.*, 1975). O modelo utiliza dois parâmetros ajustáveis por par de grupos funcionais e considera o coeficiente de atividade como sendo formado pela contribuição de efeitos de um termo combinatorial e residual, os quais levam em consideração o tamanho e forma das moléculas, bem como os efeitos das interações moleculares existentes (Abrams & Prausnitz, 1975; Smith *et. al.*, 2007).

Tabela 4.6 - Equações do modelo UNIFAC para cálculo do coeficiente de atividade

Termos de contribuição	Definição e significado
$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (34)$	Logaritmo do coeficiente de atividade do componente <i>i</i> , composto pelos termos combinatorial e residual.
$\ln \gamma_i^C = 1 - j_i + \ln j_i - 5q_i \left(1 - \frac{j_i}{L_i} + \ln \frac{j_i}{L_i} \right) \quad (35)$	Logaritmo do termo combinatorial do componente <i>i</i> . Leva em consideração o tamanho da molécula.
$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum_k \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right] \quad (36)$	Logaritmo do termo residual do componente <i>i</i> . Leva em consideração os efeitos das interações moleculares.
Parâmetros do modelo	Índices e definições
$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (37) \quad \beta_{ik} = \sum_m e_{mi} \tau_{mk} \quad (38)$	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>i</i> = índice que representa a espécie ▪ <i>j</i> = índice mudo que percorre todas as espécies ▪ <i>m</i> = índice mudo que percorre todos os subgrupos ▪ $v_k^{(i)}$ = número de subgrupos <i>k</i> na espécie <i>i</i> ▪ r_i = volume molecular relativa ▪ q_i = área molecular superficial relativa ▪ R_k = volume relativo do subgrupo <i>k</i> ▪ Q_k = área superficial relativa do subgrupo <i>k</i> ▪ a_{mk} = parâmetro de interação de grupos
$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{ki}}{\sum_j x_j q_j} \quad (39) \quad j_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (40)$	
$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (41) \quad s_k = \sum_m \theta_l \tau_{mk} \quad (42)$	
$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (43) \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (44)$	
$\tau_{mk} = \exp \left(-\frac{a_{mk}}{T} \right) \quad (45)$	

Fonte: Smith *et. al* (2017) (adaptado).

As Tabelas Tabela 4.7 a Tabela 4.9 apresentam os parâmetros do modelo UNIFAC necessários para o cálculo dos termos de contribuição dos coeficientes de atividade do sistema formado por etanol (A), ácido oleico (B), oleato de etila (C) e água (D).

Tabela 4.7 – Componentes reacionais e fórmulas estruturais.

Componente	Formula estrutural
(A) Etanol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$
(B) Ácido oleico	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-(HC=CH)-(CH}_2)_7\text{-COOH}$
(C) Oleato de etila	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_7\text{-(HC=CH)-(CH}_2)_7\text{-(COO)-CH}_2\text{-CH}_3$
(D) Água	H_2O

Tabela 4.8 - Parâmetros do método UNIFAC para os componentes do modelo.

Subgrupo	Grupo Principal	k	R_k	Q_k	$v_k^{(A)}$	$v_k^{(B)}$	$v_k^{(C)}$	$v_k^{(D)}$
CH ₃	1	1	0,9011	0,848	1	1	2	0
CH ₂	1	2	0,6744	0,540	1	14	13	0
CH=CH	2	6	1,1167	0,867	0	1	1	0
OH	5	14	1,0000	1,200	1	0	0	0
H ₂ O	7	16	0,9200	1,400	0	0	0	1
CH ₂ -COO	11	22	1,6764	1,420	0	0	1	0
COOH	20	42	1,3013	1,224	0	1	0	0

Fonte: DDBST (adaptado).

Tabela 4.9 - Parâmetros de interação a_{mk} (K) do método UNIFAC para os componentes do modelo.

m	k					
	1	2	5	7	11	20
1	0,000	86,02	986,5	1318,0	232,1	663,5
2	-35,36	0,000	524,1	270,60	37,80	318,9
5	156,40	457,0	0,000	353,50	101,1	199,0
7	300,00	496,1	-229,1	0,000	72,87	-14,09
11	114,80	132,1	245,4	200,80	0,000	660,2
20	31,3	1264,0	-151,0	-66,170	-256,3	0,000

Fonte: DDBST (adaptado).

4.9 - Solução numérica do modelo matemático

O modelo do reator de borbulhamento formado pelas Equações (6)-(12) foi resolvido numericamente utilizando-se o software MATLAB® da MathWorks®. Testes preliminares de solução numérica foram realizados utilizando-se diversos solvers de equações diferenciais de modo a determinar características de rigidez do modelo e, dessa forma, escolher o método adequado para a resolução do modelo matemático proposto. As Tabelas Tabela 4.10 e Tabela 4.11 mostram algumas das principais características observadas por alguns autores em problemas rígidos e os solvers que serão utilizados nos testes preliminares de solução e classificação do modelo em rígido ou não-rígido.

Tabela 4.10 - Principais características observadas em problemas rígidos descritos pela literatura

Características	Referência
Problemas de valor inicial contendo diferentes escalas de tempo;	Kreiss (1979)
Problemas cuja solução numérica dos componentes lentos é perturbada pela solução dos componentes rápidos do sistema;	Hairer & Wanner (1999)
Problemas onde métodos de solução explícita com passo de integração fixo ou variável possuem baixo desempenho (ou não funcionam);	Cooper (1969)
Sistemas de EDOs onde métodos implícitos possuem desempenho muito superior aos métodos explícitos tradicionais.	Loffeld & Tokman (2013)

Tabela 4.11 - Principais solvers de equações diferenciais disponíveis em MATLAB®.

Solver	Tipo de problema	Tipo de Método	Descrição da técnica de solução numérica	Referência
ODE45	Não- rígidos	Explícito	Runge-Kutta com o par de Dorman-Prince (4ª e 5ª ordem)	Dormand & Prince (1980)
ODE15s	Rígidos	Implícito	Método de passo e ordem variável baseado em formulas de diferenciação numérica (NDF) de ordem 1 a 5.	Shampine & Reichelt (1997)
ODE23t	Rígidos	Implícito	Regra do trapézio com BDF de 2ª ordem (TR-BDF2)	Hosea & Shampine (1996)

Fonte: MathWorks website (adaptado).

4.10 - Estimação de parâmetros do modelo matemático

Os dados experimentais obtidos nos estudos de esterificação catalítica do ácido oleico foram utilizados para a estimação dos parâmetros de transferência de massa e reação química do modelo matemático. As constantes a_p , b e c (Equação (27)), o fator de frequência e a energia de ativação da constante cinética da reação direta foram estimados. A reação reversa não foi levada em consideração uma vez que todos os dados de conversão utilizados na estimação dos parâmetros foram obtidos em temperaturas acima do ponto normal de ebulição da água, resultando em uma quantidade insignificativa de água no meio reacional para reagir com o biodiesel formado e provocar a sua hidrólise em ácido graxo e álcool.

Os parâmetros “ótimos” do modelo foram estimados a partir da minimização do quadrado dos resíduos entre as conversões experimentais (X^{exp}) e calculadas (X^{calc}). A função objetivo utilizada é descrita por:

$$F_{OBJ} = \sum_i \sum_j (X_{ij}^{calc} - X_{ij}^{exp})^2 \quad (46)$$

Onde i é o contador do número do experimento e j é o contador dos pontos experimentais. Para minimização da função objetivo (Equação (46)), o algoritmo do enxame de partículas (*particle swarm optimization*) foi implementado e utilizado, o qual é um método de otimização heurístico baseado em padrões da natureza como a movimentação de indivíduos em um cardume de peixes ou bando de pássaros (Kennedy & Eberhart, 1995).

A análise do ajuste e de capacidade de predição do modelo foi calculado com base no coeficiente de determinação, calculado pela seguinte expressão:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_j (X_j^{exp} - X_j^{calc})^2}{\sum_j \left(X_j^{exp} - \frac{1}{N_p} \sum_j X_j^{calc} \right)^2} \quad (47)$$

Onde N_p é o número de pontos experimentais. A Figura 4.5 mostra o fluxograma da metodologia utilizada para o desenvolvimento, solução e estimação de parâmetros do modelo matemático.

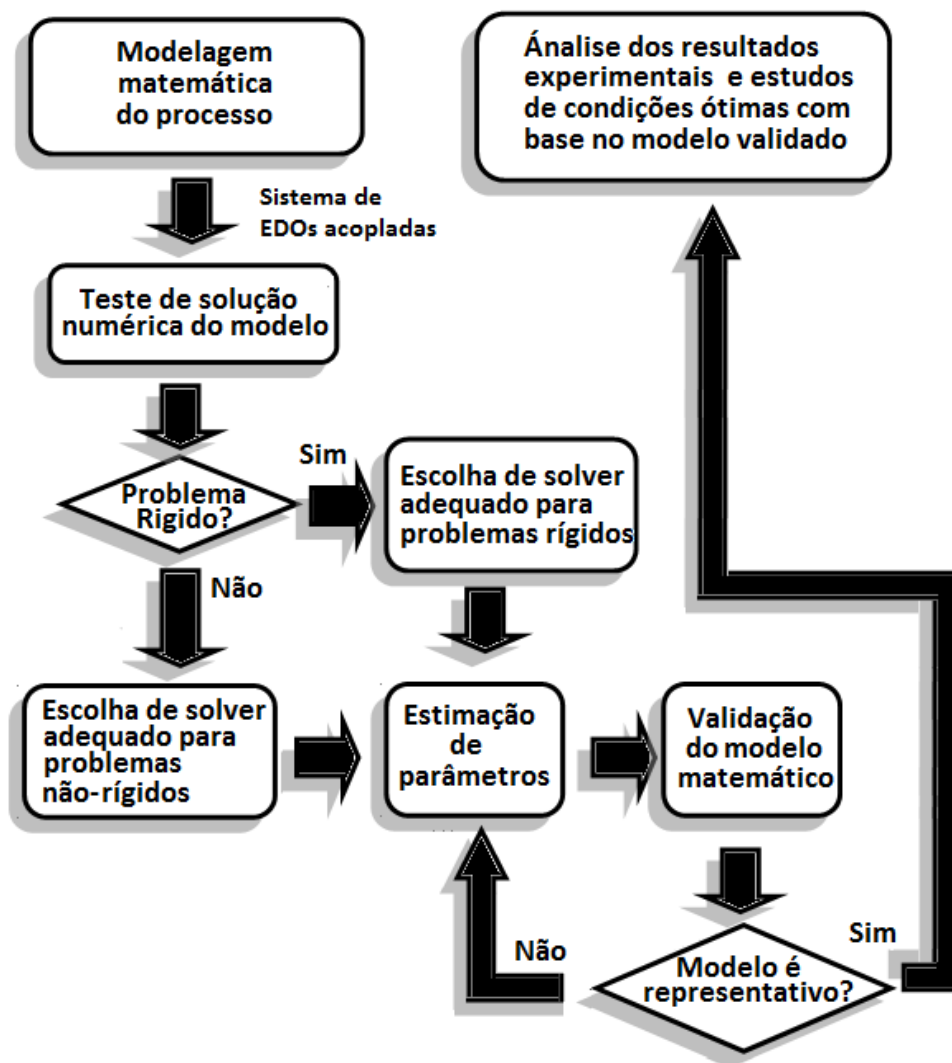


Figura 4.5 - Fluxograma da metodologia utilizada no desenvolvimento, solução e estimação de parâmetros do modelo de reator de borbulhamento.

Capítulo 5

Resultados e discussões

5. Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos experimentalmente, bem como os resultados referentes à modelagem, solução e estimação de parâmetros do modelo matemático do reator de borbulhamento para a produção de biodiesel.

5.1- Resultados experimentais

5.1.1 - Estabilidade oxidativa da matéria-prima

A estabilidade oxidativa do ácido oleico foi analisada antes da realização dos experimentos de esterificação. A Figura 5.1 mostra os resultados obtidos durante o aquecimento do ácido oleico na presença de luz e oxigênio:

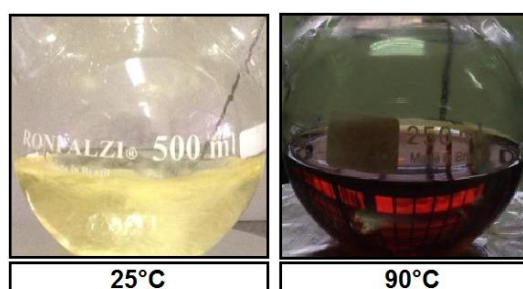


Figura 5.1 - Aquecimento do ácido oleico na presença de luz e oxigênio.

Como pode ser observado na Figura 5.1, a quantidade de ácido oleico aquecido na presença de luz e oxigênio adquiriu uma tonalidade escura ao atingir uma temperatura de aproximadamente 90°C. Após alguns minutos, o ácido oleico presente no reator foi totalmente deteriorado, observando-se o depósito de partículas sólidas e alta taxa de evaporação do conteúdo do reator a partir dos 100°C, indicando a ocorrência de degradação das moléculas de ácido oleico, uma vez que seu ponto normal de ebulição é de 360°C (Zhang *et. al.*, 2015).

A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos para o aquecimento do ácido oleico na ausência de luz e meio inerte (borbulhamento de gás nitrogênio no interior do leito de ácido graxo):

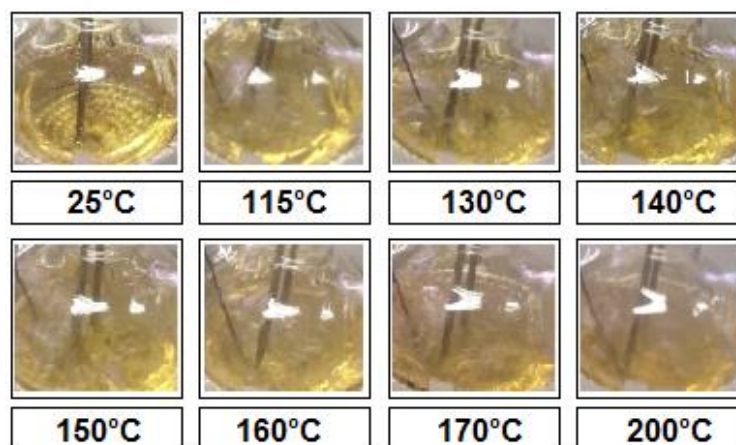


Figura 5.2 - Aquecimento do ácido oleico em meio inerte e ausência de luz.

Ao contrário do que foi observado no primeiro teste, o ácido oleico presente no reator não apresentou nenhuma variação de tonalidade ao ser aquecido (Figura 5.2). Além disso, nenhum depósito de partículas sólidas e nenhuma taxa de evaporação do conteúdo do reator foi observada ao longo de toda a faixa de temperatura analisada (25°C-200°C). Resultados similares foram observados para os testes realizados em meio inerte e na presença de luz. A Tabela 5.1 mostra um resumo dos resultados obtidos quanto a estabilidade oxidativa do ácido oleico.

Tabela 5.1 - Resultados obtidos durante os testes de estabilidade oxidativa do ácido oleico

Condições	Presença de luz	Ausência de luz
Presença de oxigênio	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Degradação total da matéria-prima; ▪ Ocorrência de vapores abaixo da temperatura normal de ebulição; ▪ Depósito de partículas sólidas no interior do reator. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Degradação total da matéria-prima; ▪ Ocorrência de vapores abaixo da temperatura normal de ebulição; ▪ Depósito de partículas sólidas no interior do reator.
Meio inerte	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nenhuma mudança nas características da matéria-prima; ▪ Nenhuma ocorrência de vapores abaixo da temperatura normal de ebulição; ▪ Nenhum depósito de partículas sólidas. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nenhuma mudança nas características da matéria-prima; ▪ Nenhuma ocorrência de vapores abaixo da temperatura normal de ebulição; ▪ Nenhum depósito de partículas sólidas.

O conjunto de resultados obtidos durante os testes de estabilidade oxidativa (Tabela 5.1) mostram que o ácido oleico é extremamente susceptível à oxidação quando exposto a altas temperaturas. Estudos têm mostrado que a principal responsável pela degradação de moléculas de óleos e gorduras insaturadas é a auto-oxidação, uma reação em cadeia que ocorre na presença de oxigênio e que é iniciada por radicais livres produzidos a partir da decomposição térmica de parte das moléculas da matéria-prima (Farmer *et. al.*, 1942). A Figura 5.3 mostra o mecanismo da reação de auto-oxidação de ácidos graxos insaturados:

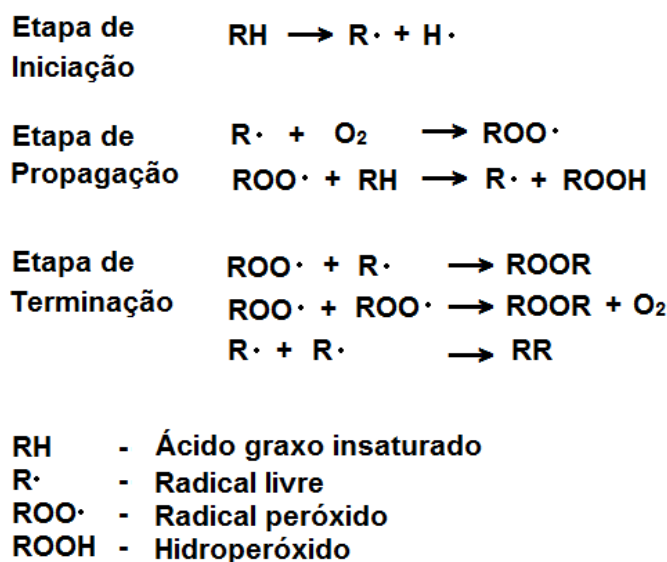


Figura 5.3 - Mecanismo geral da reação de auto-oxidação de ácidos graxos insaturados.

Fonte: O autor (2018)

Sendo assim, um meio inerte foi necessário para se trabalhar com o ácido oleico devido a sua susceptibilidade a auto-oxidação na presença de oxigênio. Todos os experimentos foram realizados sob fluxo contínuo de nitrogênio e na presença de luz, uma vez que o fenômeno da foto-oxidação não se mostrou pertinente durante o aquecimento da matéria-prima em meio inerte.

5.1.2 - Efeito da vazão volumétrica de álcool

Etanol puro foi bombeado de um balão de armazenamento a três diferentes vazões volumétricas (1,35, 2,50 e 3,65 mL/min) e alimentado ao reator após ser vaporizado e superaquecido. A Figura 5.4 mostra o efeito da vazão volumétrica de álcool na conversão do ácido oleico em oleato de etila (biodiesel) para o distribuidor de gás de 2,0 μm em diferentes temperaturas reacionais.

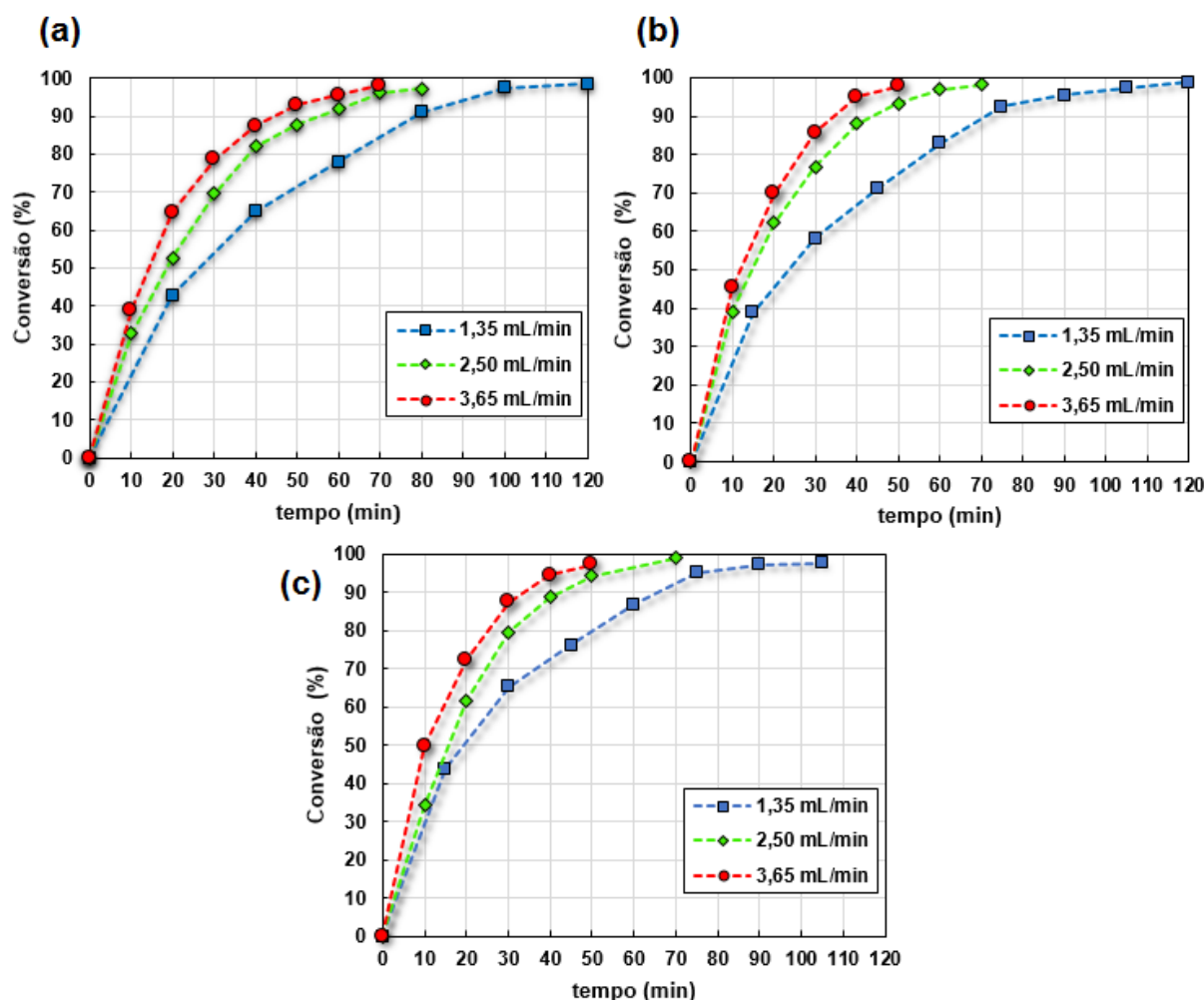


Figura 5.4 - Efeito da vazão volumétrica de álcool na conversão de ácido oleico para os experimentos realizados com o distribuidor de gás 1 (diâmetro de poros de 2,0 μm): (a) 110°C, (b) 130°C e (c) 150°C.

As curvas de conversão na Figura 5.4 mostram que a conversão do ácido oleico é mais rápida para vazões volumétricas altas. A taxa de alimentação de etanol demonstra ter grande influência na performance do reator, o que pode ser explicado a partir de considerações acerca da transferência de massa.

Como observado na Figura 5.4, conversões mais lentas são obtidas para baixas vazões de etanol. Embora esses resultados possam ser explicados pelo fenômeno do transporte de massa convectivo, uma outra causa das conversões mais lentas é a quantidade de álcool disponível no reator. Para vazões baixas, uma menor quantidade de etanol está disponível para ser transferido e reagir na fase líquida, o que faz com que o processo seja limitado pela taxa de transferência de massa. Stacy *et. al* (2014) observaram efeitos similares para os experimentos de esterificação de ácido oleico com metanol, onde curvas de conversão praticamente lineares com o tempo foram obtidas para vazões de álcool ainda menores (0,20 mL/min), indicando que a taxa de alimentação de álcool é fator limitante do processo, podendo acarretar em tempos de reação muito mais longos para se alcançar uma dada conversão.

Uma análise da Figura 5.4(a)-(c) mostra que para a vazão volumétrica de 1,35 mL/min, todos os experimentos alcançaram conversões superiores a 97% em aproximadamente 2h de reação, enquanto os experimentos conduzidos com maiores vazões volumétricas (2,50 e 3,65 mL/min) obtiveram aproximadamente a mesma conversão entre 45 e 70 minutos de reação. Os perfis das curvas de conversão obtidos para as vazões de 2,50 e 3,65 mL/min mostram que existe uma menor diferença entre as conversões obtidas em um mesmo tempo de reação em relação às curvas obtidas a 1,35 mL/min. Este resultado indica que o aumento da vazão volumétrica acima de 3,65 mL/min provavelmente terá pouco efeito no tempo de reação para uma mesma temperatura reacional.

A Figura 5.5 mostra as curvas de conversão de ácido oleico obtidas nas repetições dos experimentos de esterificação para as condições operacionais do ponto central do planejamento experimental descrito na Tabela 4.2. A Tabela 5.2 apresenta a análise do erro experimental de acordo com os desvios médios absolutos (DMA) das conversões obtidos nos três experimentos nas condições do ponto central.

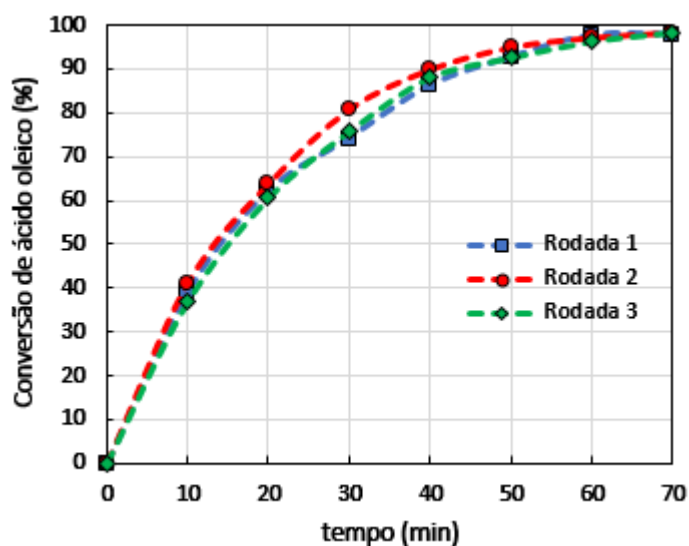


Figura 5.5 - Resultados da análise de reprodutibilidade dos experimentos de esterificação de ácido oleico em reator de borbulhamento para a temperatura reacional de 130°C, vazão de 2,50 mL/min e distribuidor de gás com diâmetro de poros de 2,0 μm .

Tabela 5.2 - Análise do erro experimental para o experimento realizado nas condições operacionais do ponto central (130°C e 2,50 mL/min) para o distribuidor de gás de 2,0 μm .

Tempo t (min)	Conversão experimental (%)				Desvio relativo absoluto (%)		
	Rodada 1 X_1	Rodada 2 X_2	Rodada 3 X_3	Média X_m	Rodada 1 d_1	Rodada 2 d_2	Rodada 3 d_3
10	39,13	41,18	36,88	39,07	0,17	5,42	5,60
20	62,13	63,81	60,55	62,16	0,05	2,65	2,59
30	74,18	80,79	75,72	76,90	3,54	5,06	1,53
40	86,19	89,90	88,03	88,04	2,10	2,11	0,01
50	92,57	94,95	92,57	93,37	0,85	1,70	0,85
60	97,57	97,18	96,29	97,01	0,58	0,17	0,75
70	97,82	98,34	98,34	98,17	0,35	0,18	0,18
						DMA (%)	1,73

Os resultados mostram que os experimentos realizados apresentam excelente reprodutibilidade, com um desvio médio absoluto referente às três rodadas experimentais de apenas 1,73%.

5.1.3 - Efeito da temperatura reacional

A Figura 5.6 mostra o efeito da temperatura reacional na conversão de ácido oleico para o distribuidor de gás com diâmetro de poros de 2,0 μm .

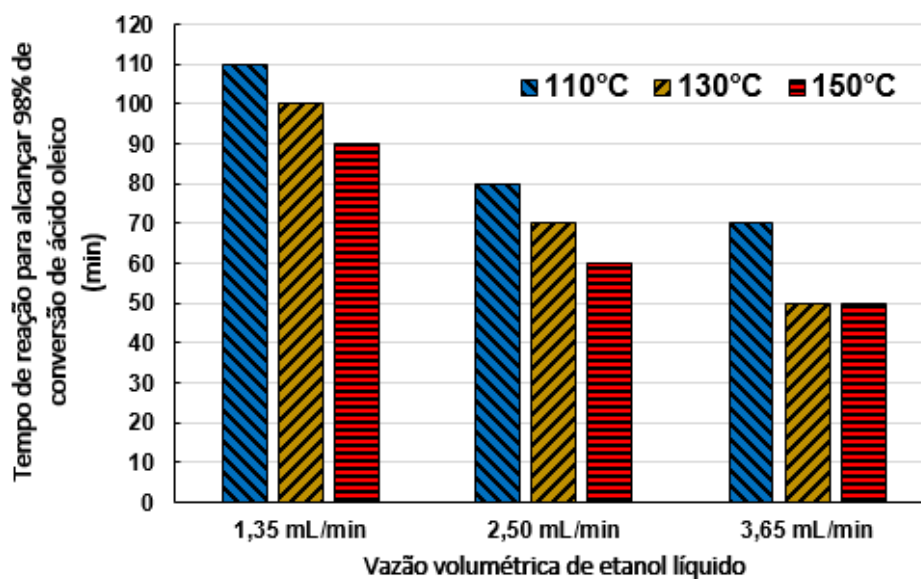


Figura 5.6 - Efeito da temperatura reacional na conversão de ácido oleico para os experimentos realizados com o distribuidor de gás com diâmetro de poros de 2,0 μm .

Os resultados mostram que a temperatura tem efeito significativo no tempo de reação para todas as vazões volumétricas de etanol avaliadas. De acordo com a Figura 5.6, para cada 20°C de aumento na temperatura reacional, o tempo de reação necessário para se alcançar 98% de conversão de ácido oleico foi reduzido em aproximadamente 10 minutos em praticamente todos os experimentos, exceto os realizados com a vazão volumétrica de 3,65 mL/min, no qual o tempo de reação foi reduzido de 70 para 50 minutos ao se aumentar a temperatura reacional de 110°C para 130°C. Ainda para a mesma vazão, praticamente nenhuma redução no tempo de reação foi observado ao se aumentar a temperatura reacional de 130°C para 150°C, o que pode estar associado com os efeitos combinados da temperatura e vazão nas resistências difusionais do processo de transferência de massa.

Dados experimentais de esterificação do ácido oleico utilizando-se vapor superaquecido de metanol foram comparados com os dados obtidos no presente trabalho. A Figura 5.7 mostra o comparativo do perfil de conversão de ácido oleico obtido por Stacy *et. al* (2014) ao utilizar metanol a uma vazão de 3.57 mL/min e temperatura de 120°C e o perfil de conversão obtido

no presente trabalho ao utilizar etanol a uma vazão semelhante (3.65 mL/min) e temperatura de 130°C.

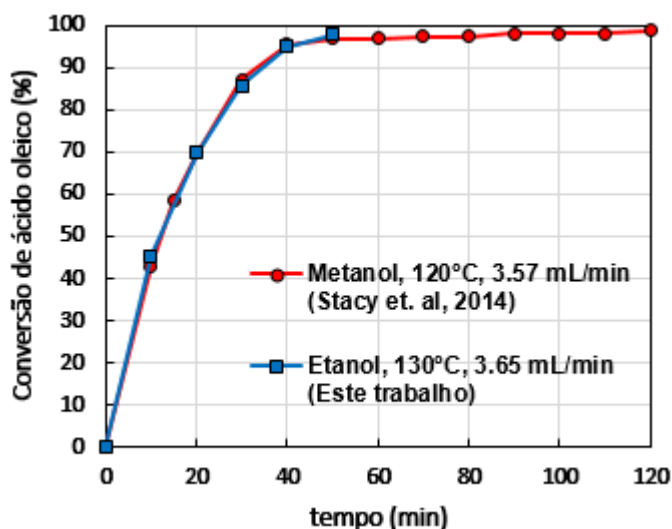


Figura 5.7 - Comparativo das curvas de conversão do ácido oleico obtidas pela reação de esterificação utilizando-se vapor superaquecido de metanol e etanol.

De acordo com a Figura 5.7, os perfis de conversão obtidos nos dois experimentos são idênticos, apresentando a mesma velocidade de conversão ao longo de todo o processo e atingindo o patamar de estado estacionário no mesmo tempo reacional. Esse resultado mostra que, para uma mesma vazão volumétrica, um aumento na temperatura reacional de 10°C em relação ao experimento conduzido com metanol foi suficiente para fazer com que a velocidade de conversão obtida com etanol se tornasse igual à observada por Stacy *et. al* (2014). Vale ressaltar que os dados experimentais utilizados para comparação foram obtidos em geometrias de reator completamente distintas. A Tabela 5.3 mostra as especificações dos dois reatores empregados nos experimentos analisados, bem como os volumes de ácido oleico utilizados em cada trabalho.

Tabela 5.3 - Especificações e condições dos reatores utilizados nos experimentos de esterificação de ácido oleico com metanol e etanol.

Especificações e condições	Este trabalho	Stacy <i>et. al.</i> (2014)
Tipo do reator	reator de borbulhamento	reator de coluna de bolhas
Vidraria do reator	balão de vidro redondo	coluna de vidro encamisada
Diâmetro do reator (cm)	8,40	2,54
Altura do reator (cm)	-	45,72
Volume de ácido oleico (mL)	169	180
Catalisador	ácido sulfúrico em etanol	ácido sulfúrico em etanol
Quantidade de catalisador adicionado ao meio (%)	0,10	0,10
(g cat./g de ácido oleico)		

As especificações apresentadas na Tabela 5.3 indicam algumas vantagens do reator de coluna de bolhas frente ao reator de borbulhamento empregado neste trabalho. A geometria do reator do tipo coluna faz com que o tempo de contato entre as bolhas de vapor superaquecido de álcool e o ácido graxo seja maior, uma vez que o vapor de metanol percorre uma coluna de ácido oleico de aproximadamente 36 cm (180 mL) até sair pelo topo do reator. O maior tempo de residência das bolhas de vapor no interior do leito lipídico aumenta a taxa de transferência de massa de metanol para a fase líquida e resulta em maiores velocidades de conversão de ácido oleico.

Embora o experimento de Stacy *et. al.* (2014) tenha utilizado um álcool de maior reatividade e geometria de reator mais vantajosa, os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que os experimentos de esterificação conduzidos no reator de borbulhamento desenvolvido podem apresentar a mesma eficiência dos reatores de coluna de bolha utilizando-se um álcool menos reativo (etanol) e menos tóxico do que o metanol. A intensificação do processo pode estar atrelada à utilização do distribuidor de gás, o qual promove a geração de menores diâmetros de bolha, diminuindo a resistência à transferência de massa do processo.

5.1.4 - Efeito do distribuidor de gás

O efeito do distribuidor de gás na performance do reator foi avaliado. A Figura 5.8 mostra os resultados obtidos para os experimentos realizados com a tubulação livre (diâmetro de 1/4" de polegada) e utilizando-se o distribuidor de gás confeccionado em aço sinterizado com diâmetro de poros de 2,0 μm .

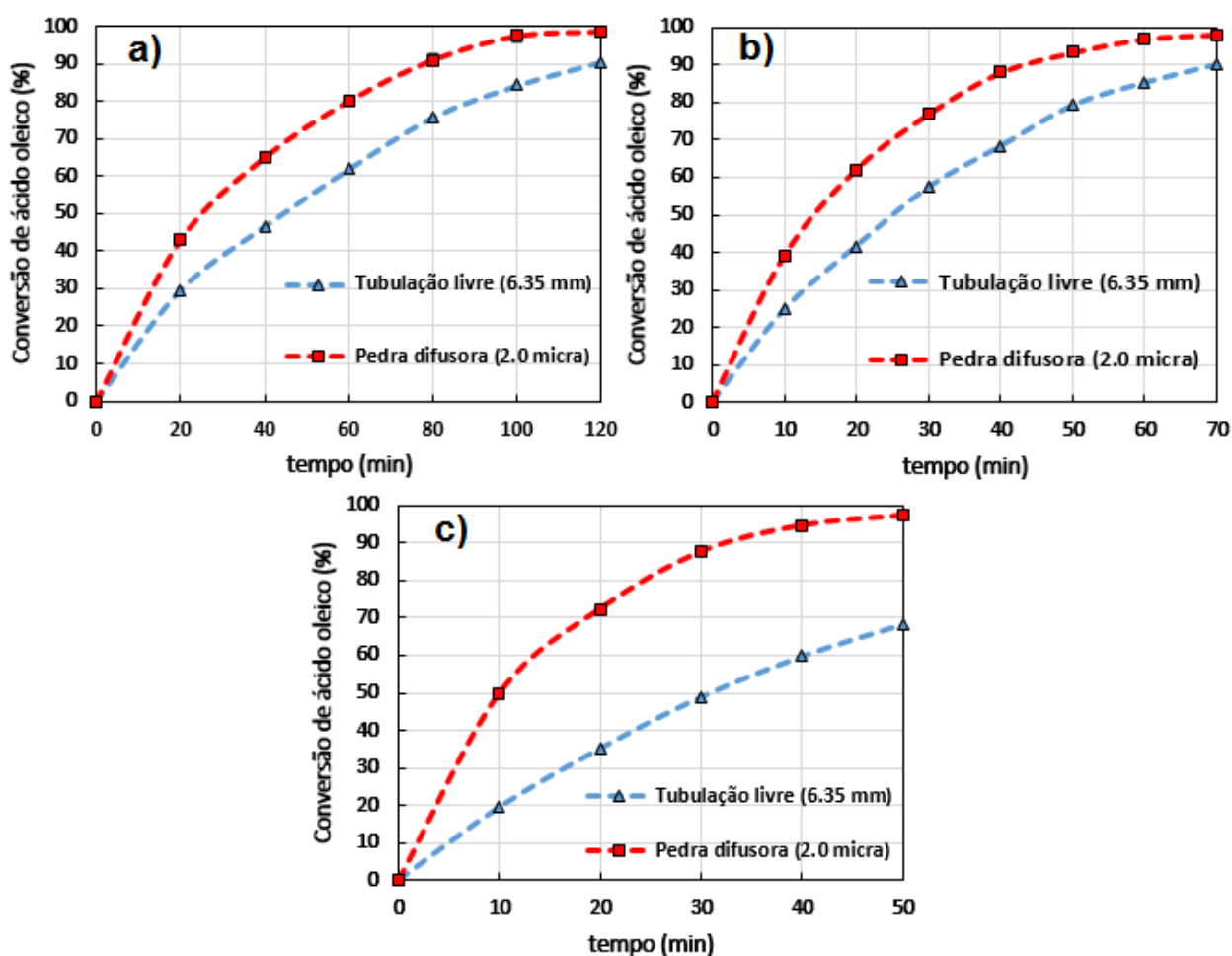


Figura 5.8 - Efeito do distribuidor de gás na conversão de ácido oleico: (a) 110°C e 1,35 mL/min; (b) 130°C e 2,50 mL/min; (c) 150°C e 3,65 mL/min.

Para todas as condições operacionais de temperatura e vazão avaliadas, a utilização do distribuidor de gás fez com que a taxa de conversão apresentasse valores superiores aos encontrados para os experimentos com a tubulação livre. De acordo com a Figura 5.8(a)-(b), para os experimentos realizados nas condições de 110°C/1,35mL/min e 130°C/2,50mL/min, a conversão de ácido oleico apresentou um aumento de aproximadamente 10% ao longo de todo

o processo em relação aos experimentos realizados com a tubulação livre. Por outro lado, para a maior temperatura reacional (150°C) e maior vazão volumétrica (3,65 mL/min), o efeito do distribuidor de gás apresentou um efeito ainda maior, resultando em um aumento de conversão de aproximadamente 30% em relação a todos os pontos experimentais obtidos sem o distribuidor de gás.

A Tabela 5.4 apresenta as velocidades médias de conversão calculadas a partir dos dados experimentais obtidos com a tubulação livre e com o distribuidor de gás de 2,0 micra nas condições operacionais avaliadas.

Tabela 5.4 - Velocidade média de conversão do processo obtida para os experimentos realizados com a tubulação livre e com o distribuidor de gás de 2,0 micra.

Condições operacionais	Velocidade média de conversão (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)		Relação (-r ₁) / (-r ₂)
	Com distribuidor (-r ₁)	Sem distribuidor (-r ₂)	
110°C / 1,35 mL/min	0,0260	0,0241	1,082
130°C / 2,50 mL/min	0,0445	0,0409	1,089
150°C / 3,65 mL/min	0,0616	0,0446	1,383

De acordo com a Tabela 5.4, a utilização do distribuidor de gás fez com que a velocidade média de conversão do ácido oleico se tornasse maior do que a obtida nos experimentos com a tubulação livre (diâmetro de 6,35 mm). Para as condições de 110°C / 1,35 mL/min e 130°C / 2,50 mL/min, o uso do distribuidor fez com que a velocidade média de conversão do processo fosse aumentada em 8,2 e 8,9 %, respectivamente. Para as maiores condições de temperatura e vazão (150°C/3,65 mL/min), o efeito do distribuidor apresentou efeito ainda mais significativo, com um aumento da velocidade média de conversão em relação à obtida nos experimentos com a tubulação livre de aproximadamente 38%.

O efeito do distribuidor de gás na velocidade média de conversão pode ser explicado com base na diminuição do diâmetro médio da população de bolhas geradas, o que resulta em um aumento significativo da área interfacial, diminuição das resistências difusionais e consequente aumento da taxa de transferência de massa de etanol para o meio reacional. Como mencionado, o emprego do distribuidor de gás exibiu maior efeito para o experimento realizado nas maiores condições de temperatura e vazão de vapor superaquecido. Este resultado pode estar associado com o aumento da constante cinética da reação devido ao aumento da temperatura do meio reacional, bem como o aumento da constante de transferência de massa

do processo decorrente da maior turbulência e agitação gerada ao se operar o reator com maiores vazões de vapor superaquecido.

5.2- Resultados da modelagem

5.2.1 - Solução numérica e análise de rigidez do modelo

A análise de solução numérica do modelo matemático do reator de borbulhamento foi realizada. A utilização dos principais solvers de equações diferenciais disponíveis em MATLAB[®] foram testados para a solução do sistema de equações diferenciais não lineares do modelo matemático. A Tabela 5.5 mostra o comparativo das principais características apresentadas pela solução do sistema para cada um dos solvers testados.

Tabela 5.5 - Comparativo das principais características apresentadas pelos diferentes solvers de equações diferenciais disponíveis em MATLAB durante a solução do modelo de reator de borbulhamento.

Solver	Tipo do método	Desempenho na solução	Solução instável
ODE45	Explícito	baixo	sim
ODE15s	Implícito	alto	não
ODE23t	Implícito	alto	não

De acordo com a Tabela 5.5, o solver ODE45 mostrou baixo desempenho durante a solução do sistema de equações diferenciais, apresentando tempo de integração muito longo e solução instável para a maior parte dos testes realizados. Por outro lado, os solvers ODE15s e ODE23t mostraram excelente desempenho durante os testes, onde ambos foram capazes de encontrar soluções estáveis para o sistema de equações, inclusive em testes nos quais o solver ODE45 apresentou falha durante a solução.

Com base nos resultados e observações realizadas, o modelo matemático do reator de borbulhamento apresenta fortes características de problema rígido, uma vez que os solvers do tipo implícito (ODE15s e ODE23t) apresentaram desempenho muito superior ao solver do tipo explícito (ODE45), característica essa utilizada por alguns autores para descrever a existência de rigidez em sistemas de equações diferenciais (Loffeld & Tokman, 2013).

Vale ressaltar que os desenvolvedores dos solvers utilizados nos testes de rigidez do modelo alertam sobre a possibilidade de classificação do sistema em rígido e não-rígido a partir

da utilização de diferentes tipos de solvers de equações diferenciais. De acordo com informações encontradas no site da MathWorks®, distribuidor do MATLAB®, o problema pode ser considerado como rígido se durante a utilização do solver ODE45 (desenvolvido para problemas não-rígidos), este for incapaz de resolver o sistema de equações diferenciais ou apresentar solução muito lenta. Nesse caso, a solução do problema, de acordo os desenvolvedores, deve ser realizada utilizando-se outro solver desenvolvido para tratar problemas rígidos, como o ODE15s.

Os resultados obtidos durante os testes de solução numérica indicam que o sistema de equações diferenciais ordinárias que compõem o modelo matemático pode ser considerado como um problema do tipo rígido. Desse modo, a escolha do solver de equações diferenciais adequado se mostrou imprescindível para a etapa de solução e estimação dos parâmetros do modelo. O solver do tipo implícito ODE15s foi escolhido para integrar o sistema de equações diferenciais de modo a evitar soluções numericamente instáveis, tempo de integração extremamente prolongado e falhas durante o processo de estimação de parâmetros.

5.2.2 - Ajuste do modelo matemático

Para a etapa de estimação de parâmetros do modelo foram utilizados 59 pontos experimentais de conversão de ácido oleico em diferentes condições de temperatura e vazão de etanol para o distribuidor de gás de 2,0 μm . A Tabela 5.6 mostra as condições experimentais utilizadas, onde os experimentos de número 1 a 8 foram utilizados para estimação de parâmetros, enquanto o experimento 9 foi utilizado para a validação do modelo. A Figura 5.9 mostra o ajuste do modelo aos dados experimentais:

Tabela 5.6 - Condições experimentais dos experimentos de conversão utilizados na estimação de parâmetros.

Número do Experimento	Temperatura da Reação, T_r (°C)	velocidade superficial do gás, u_g (m/s)	Conversão final de ácido graxo (%)
1	110	0,092	98,60
2	110	0,169	97,18
3	110	0,246	97,48
4	130	0,096	98,87
5	130	0,259	98,17
6	150	0,101	97,66
7	150	0,186	98,95
8	150	0,272	97,25
9	130	0,178	97,75

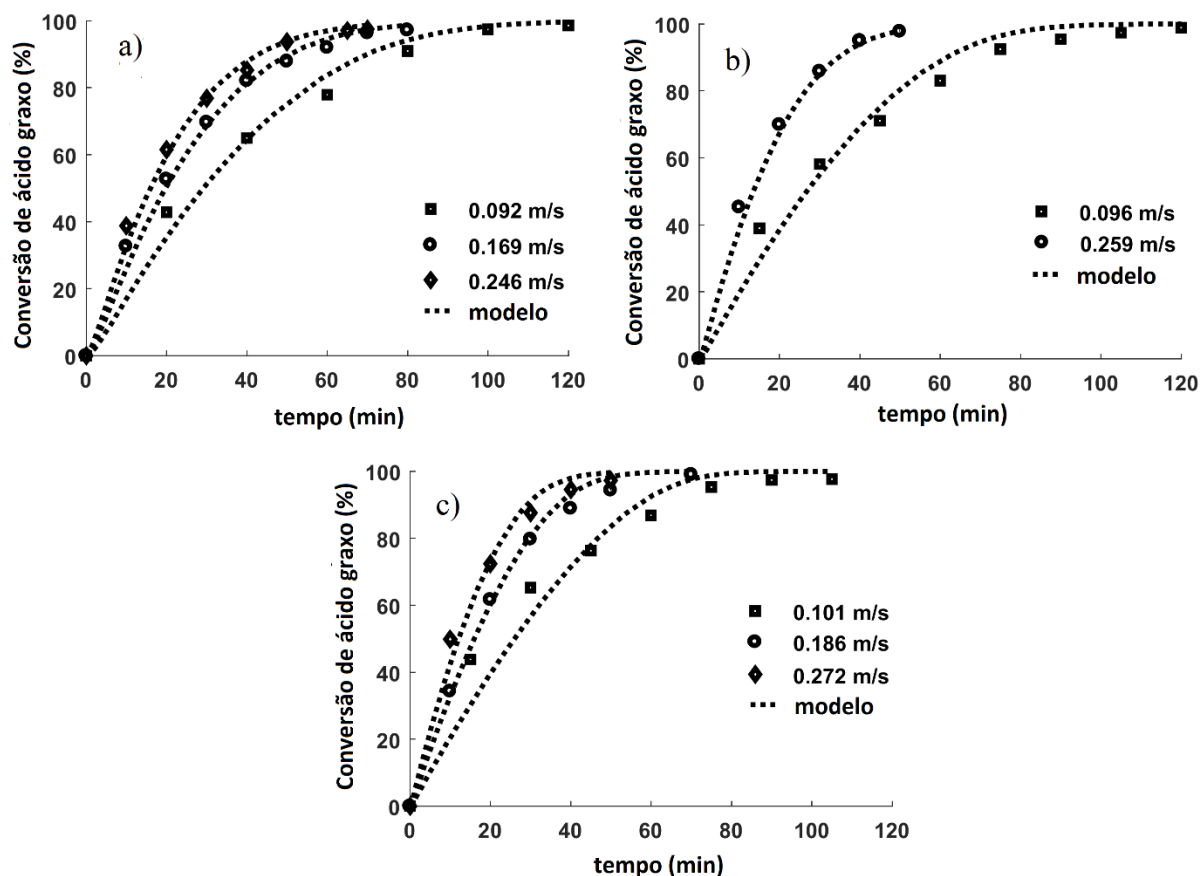


Figura 5.9 - Ajuste do modelo de reator de borbulhamento em diferentes velocidades superficiais de gás a: a) 110 °C, b) 130 °C e c) 150 °C.

O modelo apresenta uma adequada descrição do comportamento experimental obtido na faixa de condições de temperatura e vazão volumétrica. O modelo proposto obteve um coeficiente de determinação de aproximadamente 0,987 com o valor da função objetivo mínimo igual a 0,0897. O comparativo entre os dados de conversão experimentais e os valores calculados pelo modelo são descritos na Figura 5.10. Os valores dos parâmetros estimados são mostrados na Tabela 5.7.

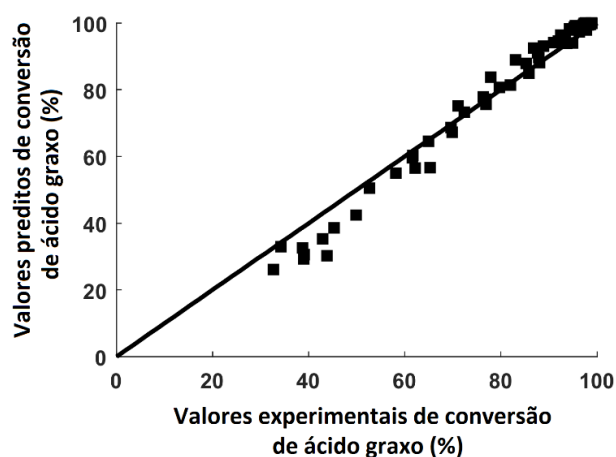


Figura 5.10 - Comparativo entre conversões experimentais e calculadas pelo modelo do reator de borbulhamento.

Tabela 5.7 - Valores estimados dos parâmetros do modelo matemático.

Parâmetro	Valor estimado	Unidade
k_0	$3,29 \times 10^8$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
E_a	69,53	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
a_p	0,104	min^{-1}
b	0,951	-
c	0,266	-

De acordo com a Equação (27), k_{La} é proporcional a D_{AB}^{1-c} , assim como a taxa de transferência de massa. Analisando-se os resultados da Tabela 5.7, o valor estimado do parâmetro c mostra que a taxa de transferência de massa é dependente de $D_{AB}^{0,734}$. Este resultado está de acordo com os dados experimentais reportados na literatura, os quais indicam uma dependência de D_{AB}^n , onde n varia de 0,50 a 0,75 (Seader *et. al.*, 2011).

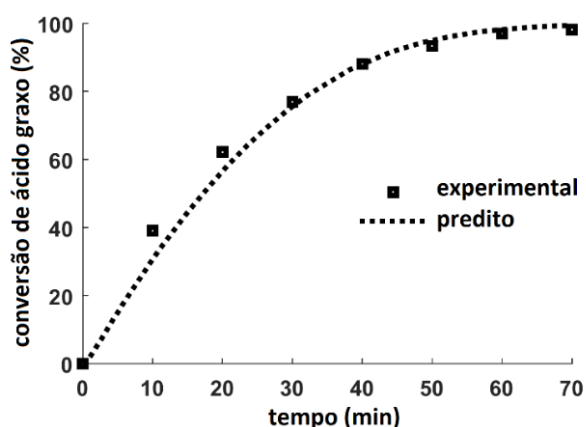
A Tabela 5.8 mostra os parâmetros dimensionais e os valores calculados do coeficiente de transferência de massa para diferentes condições. Como esperado para reatores de borbulhamento, o número de Reynolds obtido pode ser considerado como alto, indicando que o regime de operação do reator é turbulento. Além do mais, verifica-se que o coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento da temperatura e velocidade superficial do vapor superaquecido de etanol.

Tabela 5.8 - Número de Reynolds e valores calculados do coeficiente de transferência de massa em diferentes condições.

Temperatura da fase gasosa, T_g (°C)	Velocidade superficial do gás, u_g (m·s ⁻¹)	Número de Reynolds, Re	Coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{La} (s ⁻¹)
110	0,092	1895	$1,710 \times 10^{-3}$
110	0,169	3495	$3,060 \times 10^{-3}$
110	0,246	5094	$4,378 \times 10^{-3}$
130	0,096	2673	$2,859 \times 10^{-3}$
130	0,178	4931	$5,119 \times 10^{-3}$
130	0,259	7187	$7,325 \times 10^{-3}$
150	0,101	3609	$4,493 \times 10^{-3}$
150	0,186	6659	$8,042 \times 10^{-3}$
150	0,272	9704	$11,51 \times 10^{-3}$

5.2.3 - Validação do modelo

Para validação do modelo, os valores estimados dos parâmetros do modelo (Tabela 5.7) foram utilizados para calcular a constante cinética da reação direta, coeficiente volumétrico de transferência de massa a 130 °C e velocidade superficial do vapor igual a 0,178 m/s. Os parâmetros estimados foram introduzidos no modelo de reator de borbulhamento para prever a conversão de ácido oleico com o tempo. A Figura 5.11 apresenta a comparação entre os valores das conversões previstas pelo modelo e obtidas experimentalmente para as condições do experimento 9 (Tabela 5.6), o qual não foi utilizado na estimação de parâmetros.

**Figura 5.11** - Comparativo entre conversões do ácido oleico obtidas experimentalmente e calculadas a partir da simulação do modelo do reator de borbulhamento desenvolvido para a temperatura de 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.

Os resultados dispostos na Figura 5.11 ilustram a capacidade de predição do modelo ao simular os experimentos de esterificação do ácido oleico. O modelo é capaz de prever o comportamento experimental avaliando os efeitos da transferência de massa e reação química, bem como prever o tempo de reação necessário para a obtenção da conversão final alcançada nas condições experimentais avaliadas. O desvio absoluto médio relativo entre as conversões experimentais e preditas pelo modelo foi calculado como sendo aproximadamente igual a 3%.

A Figura 5.12 mostra a fração molar da fase líquida obtida pela simulação nas condições descritas no experimento 9. Pode-se observar que a quantidade de ácido oleico no reator decai exponencialmente, enquanto a quantidade de éster aumenta de maneira semelhante. Além disso, observa-se que a taxa de desaparecimento do ácido graxo é rápida durante os primeiros 35 min de reação e então se torna lenta até alcançar a região de estado estacionário.

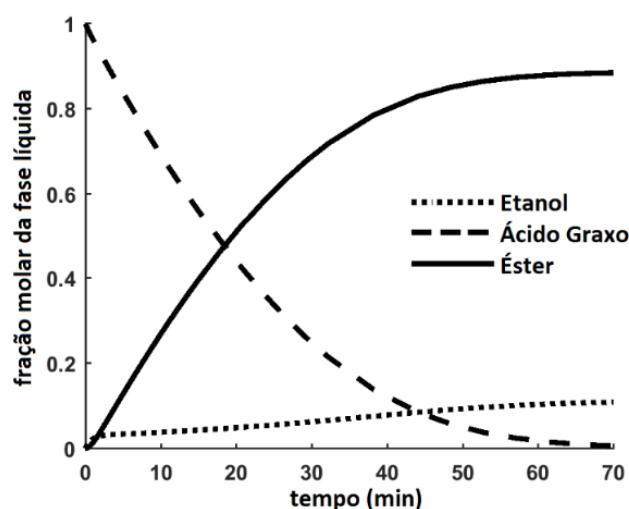


Figura 5.12 - Fração molar da fase líquida obtidas pela simulação do reator de borbulhamento na temperatura de 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.

O comparativo entre a taxa de transferência de massa por volume unitário da fase líquida e a taxa de reação química é mostrado na Figura 5.13. No início do processo, a taxa de transferência de massa é alta e se torna menor a medida que a reação química ocorre. Além disso, observa-se que a taxa de reação química se mantém próxima da taxa de transferência de massa ao longo de todo o processo, sendo assim, a taxa de reação química pode ser considerada como instantânea em relação ao tempo decorrente entre a transferência de massa e consumo dos reagentes. Estes resultados mostram que o processo opera em regime físico, ou seja, a taxa de transferência de massa determina quão rápido o ácido graxo será convertido em éster.

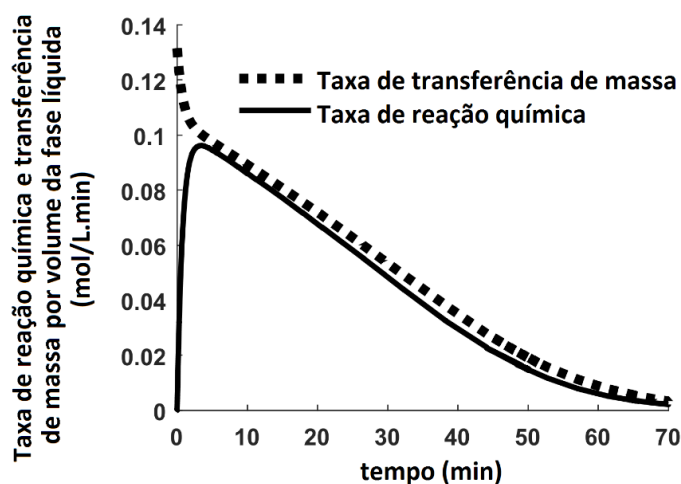


Figura 5.13 - Comparativo entre a taxa de reação química e a taxa de transferência de massa por volume da fase líquida à 130 °C e velocidade superficial de 0.178 m/s.

Como mencionado anteriormente, os dados utilizados na estimação de parâmetros foram obtidos para experimentos acima da temperatura de ebulição da água, resultando em uma taxa de reação reversa desprezível, visto que a quantidade de água presente na fase líquida é insignificante para promover a hidrólise do biodiesel formado em ácido graxo e álcool. Sendo assim, a conversão do ácido oleico para as condições experimentais especificadas é limitada pela taxa e não pelo equilíbrio da reação.

A discussão acima indica que as conversões de ácidos graxos por esterificação podem apresentar dois comportamentos distintos a depender da temperatura reacional na qual os experimentos são conduzidos. Dessa forma, a boa performance do modelo desenvolvido em prever os resultados experimentais está associada à sua flexibilidade em descrever as limitações do processo devido à reversibilidade da reação. Isto só é possível devido a suposição da taxa de evaporação instantânea da água e da expressão matemática adotada no modelo.

Para os experimentos conduzidos a temperaturas acima de 100°C, a taxa de evaporação da água, de acordo com a Equação (28), é igual a taxa de formação por reação química. Para este caso, o acúmulo de água na fase líquida, descrito pela Equação (11), se torna zero, o que significa que nenhuma quantidade de água estará presente no meio reacional durante o processo e, portanto, a taxa da reação reversa na Equação (3) também se torna zero. Por outro lado, para simulações a temperaturas abaixo de 100°C, a taxa de evaporação da água é considerada como sendo igual a zero e toda a água formada permanece no meio reacional e participa na reação reversa de acordo com a Equação (3).

Como explicado acima, o modelo matemático é capaz de prever os efeitos de transferência de massa e reversibilidade da reação de acordo com a temperatura reacional. Outro importante aspecto do modelo é que, para reações reversíveis, a constante cinética da reação reversa pode ser estimada individualmente a partir da utilização de dados de conversão obtidos a temperaturas acima da temperatura de ebulição da água, uma vez que os efeitos da reação reversa no modelo se tornam desprezíveis. A constante cinética da reação reversa pode ser estimada utilizando a combinação de dados experimentais de conversão em temperaturas abaixo e acima da temperatura de ebulição da água, avaliando assim os efeitos do acúmulo de água na taxa de reação reversa.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

O reator de borbulhamento desenvolvido se mostrou eficiente para a produção de biodiesel. A reação de esterificação do ácido oleico com remoção simultânea da água formada fez com que as conversões do processo fossem aumentadas, atingindo valores de aproximadamente 98% em 50 minutos de reação. Estes resultados se mostraram satisfatórios, uma vez que as conversões finais e o tempo necessário para alcançá-las foram semelhantes à experimentos de esterificação de ácido oleico em reatores de coluna de bolhas realizados por outros autores, os quais utilizaram vapor superaquecido de metanol, cuja reatividade é superior à do etanol, utilizado neste trabalho.

A partir da análise dos resultados obtidos, verificou-se que a conversão de ácidos graxos em reatores de borbulhamento foi bastante influenciada pela temperatura reacional e vazão volumétrica da fase gasosa, os quais podem ser variados de modo a otimizar o processo do ponto de vista energético e econômico. A análise do efeito do distribuidor de gás mostrou que este possui grande relevância no processo, uma vez que as velocidades médias de conversão de ácido oleico foram aumentadas em até 38% em relação aos experimentos conduzidos sem a utilização de distribuidores de gás.

O modelo matemático desenvolvido mostrou-se satisfatório para descrever os efeitos cinéticos e de transporte de massa do reator de borbulhamento, sendo capaz de prever o comportamento obtido experimentalmente, bem como descrever os efeitos da temperatura e vazão de gás na performance do reator. Além disso, os parâmetros estimados e a dependência da taxa de transferência de massa com as propriedades físicas das fases líquida e gasosa mostraram estar de acordo com os dados experimentais reportados pela literatura para reatores do tipo gás-líquido.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AMBROSE, D., SPRAKE, H. S., TOWNSEND, R., Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. XXXVII. Vapour Pressures of Methanol, Ethanol, Pentan-1-ol, and Octan-1-ol from the Normal Boiling Temperature to the Critical Temperature, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.7, n.2, p.185-190, 1975.

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*. v.21, n.1, p.116-128, 1975.

Ácidos graxos: definição e classificação. Disponível em: < http://www.azeite.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1414:acidos-graxos-definicao-e-classificacao&catid=71:referencias- >. Acesso em: 29 de maio de 2017.

ALEGRIA, A.; CUELLAR, J. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by 4-dodecylbenzenesulfonic acid. *Applied Catalysis B: environmental*. v.179, n.1, p.530-541, 2015.

ALI, E. N.; TAY, C. I. Characterization of biodiesel from palm oil via base catalyzed transesterification. *Procedia Engineering*. v.53. n.1, p. 7-12, 2013.

AMBROSE, D; SPRAKE, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.2, p.631-645, 1970.

ANP. Anuário estatístico 2017- Matérias-primas utilizadas na produção mensal de biodiesel (B100). Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017> >. Acesso em: 15 de fevereiro de 2018.

AOCS. *AOCS official method Ca 5a-40*. Illinois: AOCS, 2009.

BEHKISH, A.; MEN, Z.; INGA, J. R.; MORSI, B. I. Mass transfer characteristics in a large-scale slurry bubble columns reactor with organic liquid mixtures. *Chem. Eng. Sci.* v.57, n.1, p.3307-3324, 2002.

Biodiesel fuel specification and comparison to diesel fuel. Disponível em: < <http://www.crimsonrenewable.com/specs.php> >. Acesso em: 25 de julho de 2016.

BIODIESELBR: História do biodiesel. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/historia/biodiesel-historia.htm> >. Acesso em: 3 de agosto de 2016.

BLANCO, A.; GARCIA-ABUÍN, A.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J. M. Hydrodynamic and absorption studies of carbon dioxide absorption in aqueous amide solutions using a bubble column contactor. *Braz. J. Chem. Eng.* v.30, n.4, p.801-809, 2013.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Transactions of the ASAE*. v.44, n.6, p.1429-1436, 2001.

CARDONA, S. C.; LÓPEZ, F.; ABAD, A.; NAVARRO-LABOULAIS, J. On Bubble Column Reactor Design for the Determination of Kinetic Rate Constants in Gas-Liquid System. *The Canadian Journal of Chemical engineering*. v.88, p.491-502, 2010.

CNPEN. Alternativa às gorduras trans. Disponível em: < <http://cnpem.br/alternativa-as-gorduras-trans/> > Acesso em: 17 de dezembro de 2017.

COOPER, G. J. The numerical solution of stiff differential equations. *FEBS Letters*. v.2, n.1, p.22-29, 1969.

CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. 2. Ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. p.53.

DDBST. Parameters of the original UNIFAC model. Disponível em: < <http://www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html> >. Acesso em: 4 de novembro de 2017.

DECKWER, W. -D.; SCHUMPE, A. Improved tools for bubble column reactor design and scale-up. *Chem. Eng. Sci.* v.48, n.5, p.889-911, 1993.

DORMAND, J. R.; PRINCE, P. J. A family of embedded Runge-Kutta formulae. *Journal of computational and applied mathematics*. v.6, n.1, p. 19-26, 1980.

FAKHRY, E. M.; MAGHRABY, D. M. E. Fatty acids composition and biodiesel characterization of *dunaliella salina*. *Journal of water and protection*. v.5, n.1, p.894-899, 2013.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. F.; SUNDRALINGAM, A.; SUTTON, D. A. The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic substances, including rubber. *Transactions of the Faraday Society*. v.38, p.348-356, 1942.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja: taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química nova*. v.28, n.1, p.19-23, 2005.

FOGAÇA, J. R. V. Óleos e gorduras. Disponível em: < <http://alunosonline.uol.com.br/quimica/oleos-gorduras.html> >. Acesso em: 13 de janeiro de 2017.

FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal*. v.21, n.61, p.1086-1099, 1975.

FUENTES, P. H. A. *Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento*. 2011. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v. 21, n. 1, p.118-127, 1982.

GOVERNO DO BRASIL. Percentual obrigatório de biodiesel no óleo diesel passa para 8%. Disponível em: < <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2017/03/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-no-oleo-diesel-passa-para-8> >. Acesso em 10 de janeiro de 2018.

HAGIWARA, S.; NABETANI, H.; NAKAJIMA, M. Non-catalytic alcoholysis process for production of biodiesel fuel by using bubble column reactor. *Journal of Physics: Conference Series*. v.596, p.1-6, 2015.

HAIRER, E.; WANNER, G. Stiff differential equations solved by Radau methods. *Journal of computational and applied mathematics*. v.111, n.1-2, p.93-111, 1999.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. 5. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.30, n. 10, p.2352-2355, 1991.

HOSEA, M. E.; SHAMPINE, L. F. Analysis and implementation of TR-BDF2. *Applied numerical mathematics*. v.20, p.21-37, 1996.

JOELIANINGSIH; MAEDA, H.; HAGIWARA, S.; NABETANI, H.; SAGARA, Y.; SOERAWIDJAYA, T. H.; TAMBUNAN, A. H.; ABDULAH, K. Biodiesel fuel from palm oil

via non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study. *Renewable Energy*. v.33, p.1629-1636. Oct. 2007.

JOELIANINGSIH; NABETANI, H.; SAGARA, Y.; TAMBUNAM A. H.; ABDULAH, K. A continuous-flow bubble column reactor for biodiesel production by non-catalytic transesterification. *Fuel*. v.96, p.595-599, Jan. 2012.

JOELIANINGSIH; TAMBUNAN, A. H.; NABETANI, H. Reactivity of palm fatty acids for the non-catalytic esterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure. *Procedia Chemistry*. v.9, p.182-193, 2014.

KANTARCI, N.; BORAK, F.; ULGEN, K. O. Bubble column reactors. *Process Biochem*. v.40, n.1, p.2263-2283, 2005.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. C. Particle swarm optimization. *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks*. IV. p. 1942-1948, 1995.

KHUENPETCH, A., SIRIPATANA, C., KOO-AMORNPATTANA, W., NUTHITIKUL, K., Biodiesel production from palm oil using a downflow bubble column reactor, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, v.12, n.1, p.2214-2219, 2017.

KINCS, F. R. Meat fat formulation. *Journal of American Oil Chemists Society*. v.62. n.1, p.815-818, 1985.

KNOTHE, G.; VAN GARPEN, J.; KRAHL, J. *The Biodiesel Handbook*. Illinois: AOCS Press, 2004.

KONSOWA, A. H. Decolorization of wastewater containing direct dye by ozonation in a batch bubble column reactor. *Desalination*. v.158, n.1, p.233-240, 2003.

KRAUSE, L. C. *Desenvolvimento de processo de produção de biodiesel de origem animal*. 2008. 147f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de tecnologia, Instituto de Química, Programa de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KREISS, H. O. Problems with different time scales for ordinary differential equations. *SIAM Journal of Numerical Analysis*. v.16, n.6, p.980-998, 1979.

KRETSCHMER, C. B., WIEBE, R., Liquid-vapor equilibrium of ethanol-toluene solutions, *Journal of the American Chemical Society*, v.71, n.5, p. 1793-1797, 1949.

LEONARD, C.; FERRASSE, J. H.; BOUTIN, O.; LEFEVRE, S.; VIAND, A. Bubble column reactors for high pressures and high temperatures operation. *Chemical Engineering Research and Design*. v.100, p.391-421, 2015.

LI, T.; KEENER, T. C.; CHENG, L. Carbon dioxide removal by using $Mg(OH)_2$ in a bubble column: Effects of various operating parameters. *Int. Greenhouse Gas Control*. v. 31, n.1, p. 67-76, 2014.

LOFFELD, J.; TOKMAN, M. Comparative performance of exponential, implicit, and explicit integrators for stiff systems of odes. *Journal of computational and applied mathematics*. v.241, p.45-67, 2013.

LUCENA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus. *Industrial Chemistry Research*. v.47, n.18, p.6885-6889, 2008.

MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension 3. *Ind. Chem. Res.* v.22, n.1, p.676-678.

MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group-Contribution. Revision and Extension. 3. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v.22, n. 4, p. 676-678, 1983.

MATHWORKS. Choose an ODE solver. Disponível em: < <https://www.mathworks.com/help/matlab/math/choose-an-ode-solver.html#bu3n5rf-1>>. Acesso em 21 de fevereiro de 2018.

MATHWORKS. Chose an Ode. Disponível em: < <https://www.mathworks.com/help/matlab/math/choose-an-ode-solver.html> >. Acesso em 26 de dezembro de 2017.

MOHAMMED, M. *Mathematical modeling of a two-phase bubble-column reactor for biodiesel production from alternative feedstock*. 2011. 92f. These (Master of Science in Chemical Engineering) – Drexel University, United States.

Motor diesel. Disponível em: < <http://odia-a-historia.blogspot.com.br/2015/03/motor-diesel.html> >. Acesso em: 3 de agosto de 2016.

- NAVAZA, J. M.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LA RUBIA, M. D. Removal of CO₂ using MDEA aqueous solution in a bubble column reactor. *Chem. Eng. J.* v.146, n.1, p.184-188, 2009.
- NERNST, W. Theorie der reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen systemen. *Phys. Chem.* v.47, n.1, p.52-55, 1904.
- NIST. Chemistry workbook: Ethanol. Disponível em: <
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>>
Acesso em: 24 de dezembro de 2017.
- NOUREDDINI, H., TEOH, B.C., DAVIS CLEMENTS, L., *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.69, n.12, p.1184-1188, 1992.
- PARVIZEDGHY, R.; SADRAMELI, S. M. Consequence modeling of hazardous accidents in a supercritical biodiesel plant. *Applied Thermal Engineering*, v.66, n.1, p. 282–289, 2014.
- PRATAS, M., FREITAS, S., OLIVEIRA, M. B., MONTEIRO, S. C., LIMA, A. S., COUTINHO, J., Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.55, n.9, p.3983-3990, 2010.
- Programa Biodiesel-Ministério de Minas e Energias. Disponível em: <
http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html >. Acesso em:
25 de julho de 2016.
- RAMEZANI, M.; MOSTOUFI, N.; MEHRNIA, M. R. Improved Modeling of Bubble Column Reactors by Considering the Bubble Size Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. v.54, p.5705-5714, 2012.
- SCHAFER, R; MERTEN, C.; EIGENBERG, G. Bubble size distribution in a bubble column reactor under industrial conditions. *Exp. Therm. Fluid Sci.* v.26, n.1, p.595-604, 2002.
- SCHLUTER, S.; STEIFF, A.; WEINSPACH, P. M. Modeling and simulation of bubble column reactors. *Chemical Engineering and Processing*. v.31, p.97-117, 1992.
- SCHWEITZER, J.M.; VIGUIÉ; J.C. Reactor Modeling of a Slurry Bubble Column for Fischer-Tropsch Synthesis. *Oil & Gas Science and Technology*. v. 64, p.63-77, 2009.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. Separation process principles: *chemical and biochemical Operations*. 3. Ed. Hoboken: Wiley, 2011. p.120.

- SHAH, Y. T.; KELKAR, B. G.; GODBOLE, S. P.; DECKWER, W. -D. Design parameters estimations for bubble column reactors. *AIChE J.* v.28, n.1, p.353-379, 1982.
- SHAMPINE, L. F.; REICHEL, M. W. The MATLAB ode suite. *SIAM J. Sci. comput.* v.18, n.1, p.1-22, 1997.
- SILVA, C. DA; OLIVEIRA, J. V. Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.31, n.2, p.271-285, 2014.
- SIVARAMAKRISHNAN, K.; RAVIKUMAR, P. Determination of cetane number of biodiesel and its influence on physical properties. *ARPN Journal of engineering and applied sciences*. v.7, n.2, p.205-211, 2012.
- SKJOLD-JOERGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING J.; RASMUSSEN P.; Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension, *Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev.*, v.18, n.4, p.714-722, 1979.
- SKJOLD-JOERGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and Extension. *Ind. Chem. Process. Des. Dev.* v.18, n.4, p.714-722.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. N. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. V.1.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química orgânica 2*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. V.2.
- STACY, C. J.; MELICK, C. A.; CAIRNCROSS, R. A. Esterification of free fatty acid to alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel. *Fuel Processing Technology*. v.124, p.70-77, Mar. 2014.
- TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.26, n.1, p.159-161, 1987.
- TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and Extension 4. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.26, n.1, p.159-161, 1987.
- URIARTE, F. A. *Biofuels from plant oils*. Jakarta: ASEAN Foundation, 2010.

Uso de Biodiesel no Brasil e no mundo. 1 ed. p. 40, 2015.

WILKE, C. R., CHANG, P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE Journal*, v.1, n.2, p.264-270, 1995.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.42, n.1, p.183-188, 2003.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and Extension 6. *Ind. Eng. Chem. Res.* v.42, n.1, p.183-188, 2003.

WULANDANI, D.; FITRIYAN, F. I. Y.; SISWANTARA, A. I.; NABETANI, H., HAGIWARA, S. Modification of biodiesel reactor by using of triple obstacle within the bubble column reactor. *Energy Procedia*. v.65, p.83-89, 2015.

YAMAZAKI, R.; IWAMOTO, S.; NABETANI, H.; OSAKADA, K.; MIYAWAKI, O.; SAGARA, Y. Noncatalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by a semi-batch process. *Japan Journal of Food Engineering*. v.8, n.1, p.11-18, 2007.

YIN, P.; CHEN, L.; WANG, Z.; QU, R.; LIU, X.; XU, Q.; REN, S. Biodiesel production from esterification of oleic acid over aminophosphonic acid resin D418. *Fuel*. v.102, n.1, p.499-505, 2012.

ZHANG, H.; WANG, Z.; LIU, O. Development and validation of GC-FID method for quantitative analysis of oleic acid and related fatty acids. *Journal of Pharmaceutical analysis*. v.5, p.223-230, 2015.

ZHANG, Y.; WONG, W.; YUNG, K. Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Applied Energy*. v.116, n.1, p.191-198, 2014.